


# Construction d'un logiciel d'analyse des métaux historiques à partir de leurs tracés électrochimiques.

## Validation de l'outil d'analyse sur une collection d'objets techniques, scientifiques et horlogers

# CLAMTEC



**Projet Sagex n° 25922**

**Rapport final**

**Christian Degrigny**

**Juin 2012**



**Haute Ecole Arc**
Conservation-restauration
Espace de l'Europe 11
2000 Neuchâtel
SUISSE

+41 (0)32 930 19 19
conservation-restauration@he-arc.ch

christian.degrigny@he-arc.ch
agnes.gelbert@he-arc.ch

## Sommaire







## Remerciements

Tous nos remerciements vont à la Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale (HES-SO) pour son soutien financier via le Réseau de Compétence Design, sans lequel ce projet n'aurait pu être mis en place ainsi qu'à la cellule Recherche Appliquée et Développement (Ra&D) de la Haute Ecole Arc de Conservation-Restauration (HE Arc CR) pour son soutien administratif et technique, et en particulier à Guillaume Rapp et Anouk Jaggi, assistants de recherche, qui ont participé activement à la discussion sur la construction du logiciel développé dans le cadre de ce projet, l'installation de l'outil de mesure sur le site du Musée International d'Horlogerie (MIH) à la Chaux-de-Fonds, le partenariat avec l'équipe du musée et surtout la collecte des données.

Nous tenons également à remercier sincèrement M. Cédric Bilat et son équipe de l'Institut des Systèmes d'Information et de Communication de la Haute Ecole Arc d'Ingénierie (HE Arc Ingénierie) pour leur contribution essentielle à la construction et au développement du logiciel « DiscoveryMat ».

Une grande partie du projet s'est déroulée au centre de restauration du MIH. Nous remercions M. Jean-Michel Piguet, conservateur adjoint, et l'équipe du centre pour leur accueil, leur disponibilité lors de la visite des collections et des travaux d'intervention sur les pièces.

## Introduction

Lorsque le conservateur-restaurateur (CR) effectue un diagnostic sur des objets patrimoniaux, la connaissance la plus juste des matériaux expertisés est un requis essentiel à tout conseil de conservation préventive ou d'intervention curative. Ceci est particulièrement vrai pour les métaux historiques qui sont habituellement recouverts de produits de corrosion obtenus artificiellement (patine décorative) ou suite à une exposition à de mauvaises conditions de conservation (patine naturelle). Du fait de leur couleur et de leur aspect, ces produits de corrosion peuvent fausser la lecture du métal sous-jacent et lorsqu'ils sont épais (cas de la patine naturelle), masquer son état de conservation. Il en est de même pour les éléments métalliques sollicités des objets techniques et scientifiques patrimoniaux remis en état de fonctionnement qui soulèvent le délicat problème de leur tenue à long terme. Aussi, en l'absence d'analyse de la composition, le CR préfère-t-il rester vague quant à la nature du matériau étudié et donner un nom générique : alliage base cuivre, fer… Cette information est insuffisante car elle ne permet pas d'appréhender de façon précise la spécificité historique du matériau : telle pièce fabriquée dans tel ou tel alliage peut être typique ou atypique comparée à des pièces de fonction, de nature et d'époque semblables. Par ailleurs on ne mesure pas vraiment les risques encourus par le métal altéré dans son actuel ou futur lieu de conservation. Ainsi dans le cas des alliages base cuivre la tenue à long terme est liée à la présence de certains éléments tels l'étain, le zinc ou le plomb.

Le projet SPAMT-Test (Degrigny 2010a et 2010b et Degrigny 2009) a permis de montrer que l'analyse qualitative de métaux base cuivre de composition inconnue est possible au travers du suivi caractéristique de leurs potentiels de corrosion (Ecorr) en fonction du temps dans diverses solutions et de la comparaison des tracés obtenus à ceux des matériaux d'une base de données. Celle constituée dans le cadre du projet regroupe le comportement électrochimique de 77 alliages de composition connue et représentatifs des matériaux base cuivre rencontrés sur les objets techniques et scientifiques historiques, ceci dans les trois solutions suivantes : eau minérale Henniez®, nitrate de potassium / KNO3 - 1% (w/v) et sesquicarbonate de sodium / NaSesq - 0.44gNaHC + 0.21gNa2C/100mL[1]. Il s'agit donc d'un ensemble d'environ 250 tracés (en fait plus de 750 tracés puisque les mesures sont reproduites au minimum 2 fois sur 5min. et une dernière fois sur 15min.).

Même si les matériaux de chaque grande famille d'alliages (bronze (Cu-Sn), laiton (Cu-Zn), cupro-nickel…) ont un comportement électrochimique spécifique, la consultation de la base de données lors de l'étude d'un matériau inconnu reste laborieuse et oblige l'utilisateur à mémoriser la forme globale des différents tracés. Une amélioration de l'exploitation de la base de données est donc indispensable si on souhaite que l'outil d'analyse SPAMT-Test, constitué du système de mesure et de la base de données, puisse être largement diffusé et exploité directement par les CRs. En particulier, l'enjeu est de pouvoir utiliser l'outil sans une connaissance approfondie de l'interprétation des tracés électrochimiques et d'obtenir de façon quasi immédiate des propositions de composition.

Le projet CLAMTEC a eu pour but de répondre à ces questions. Pour cela nous avons développé un logiciel d'analyse des tracés électrochimiques collectés mais également d'obtention automatique de ces mêmes tracés (cette dernière tâche n'était pas prévue à l'origine). L'outil d'analyse a ensuite été testé et son efficacité évaluée sur un ensemble d'objets techniques, scientifiques et horlogers.

---

[1] NaHC : $NaHCO_3$ et Na2C : $Na_2CO_3$

## Objectifs préliminaires

Le nouvel outil d'analyse, dénommé CLAMTEC, étant destiné aux conservateurs-restaurateurs qui doivent pouvoir se l'approprier, il doit répondre aux contraintes suivantes :

- sélectivité : la comparaison de données (matching) doit permettre une proposition de 2 à 3 alliages (représentés dans la base de données) parmi lesquels le CR doit choisir le (ou les) matériaux les plus adéquats (sur la base de ses connaissances technologiques).
- possibilité d'enrichissement de la base de données : la base de données établie dans le projet SPAMT-Test n'est pas définitive. Le CR l'utilisant doit pouvoir l'enrichir lui-même à chaque fois qu'un métal au comportement électrochimique inconnu est étudié. Au-delà des alliages base cuivre, on envisage aussi d'appliquer l'outil à d'autres métaux.
- faible coût : l'outil SPAMT-Test dans son état actuel est peu coûteux. Le cloud matching (voir plus loin) prévu dans le cadre du projet CLAMTEC doit permettre de s'affranchir de la coûteuse et difficile mission pour un CR indépendant ou travaillant pour un musée d'administrer un serveur et une base de données.

Ces différentes contraintes ont dès le début du projet conditionné le développement du logiciel qui a été dénommé « DiscoveryMat ». La collection retenue pour la validation de l'outil CLAMTEC, constitué du système de mesure, de la base de données et du logiciel « DiscoveryMat », est celle du Musée International d'Horlogerie (MIH) de La Chaux-de-Fonds rassemblant des objets techniques, scientifiques et horlogers. La promotion de l'outil d'analyse réalisé doit passer par un transfert de compétences auprès des collègues CRs travaillant sur des objets techniques, scientifiques et horlogers et son optimisation via une réflexion avec un partenaire industriel.

## Les tâches et les intervenants

Le projet initial est divisé en 6 tâches présentées ci-dessous :

(1) Constitution de la base de connaissance.
Les données temporelles des potentiels de corrosion dans trois solutions spécifiques à chaque famille d'alliages déjà établies dans le cadre du projet SPAMT-Test sont converties en une base de données relationnelle et hébergée sur un serveur distant gratuit.

(2) Calcul de la distance entre les tracés électrochimiques d'un matériau inconnu et ceux d'un matériau de la base de données et développement de l'algorithme de comparaison (« matching ») et de classification du logiciel « DiscoveryMat ».

(3) Implémentation de l'application web et du web service (cloud computing) permettant à un CR d'accéder à la base de connaissance constituée dans l'activité (1) et à l'algorithme de comparaison / classification réalisé dans le cadre de l'activité (2) depuis un téléphone portable.

(4) Optimisation du logiciel « DiscoveryMat » sur une dizaine d'objets de composition connue.

(5) Application à la sélection d'objets du MIH.
Choix des objets, suivi des potentiels de corrosion (Ecorr) en fonction du temps, utilisation du logiciel développé pour proposer une ou plusieurs compositions plausible(s) et validation des résultats par spectroscopie en énergie dispersive associée au microscope électronique à balayage (SDE-MEB).

(6) Mise en place d'une stratégie de développement de l'outil CLAMTEC (enrichissement de la base de données, réflexion sur un partenariat avec un industriel) et de promotion auprès des professionnels de la conservation-restauration.





Constitution d'un groupe de travail comprenant des utilisateurs potentiels : CRs de spécialités distinctes (objets techniques, objets d'art, objets scientifiques et militaires) afin de couvrir le spectre d'utilisation le plus large possible.

Ce travail requérait une étroite collaboration entre les ingénieurs informaticiens et les professionnels de la CR impliqués. L'équipe de la HE Arc CR bénéficie des compétences acquises tout au long du projet SPAMT-Test (Degrigny 2010a et 2010b et Degrigny 2009). Sur le plan informatique, la HE Arc Ingénierie a développé des compétences sur la comparaison de données (« matching ») et la classification, acquises en particulier dans le cadre du projet RCSO ExtractionWeb[2] et enseignées aujourd'hui dans le cours Master Classification. La qualité du « matching » entre un tracé électrochimique d'un matériau inconnu et celui d'un matériau de la base de données, est évidemment corrélée au choix d'une distance appropriée. L'élaboration de celle-ci nécessite à la fois l'expertise de terrain des CRs et des connaissances en topologies mathématiques que possède la HE Arc Ingénierie (Sardy et al. 2002).

L'utilisation d'un cloud requiert la mise en place d'une technologie spécifique et d'un langage dédié que la HE Arc Ingénierie s'est appropriée, notamment au travers du projet FP7 OutClass[3]. Nous verrons par la suite que ces compétences n'ont pas pu être appliquées dans le cadre du projet actuel.

## Les modifications apportées

Le logiciel « DiscoveryMat » a été enrichi d'un outil de collecte des données, non prévu à l'origine mais jugé indispensable, et requérant l'acquisition d'un nouveau multimètre qui a dû être interfacé. La nécessité de cette nouvelle tâche est apparue peu après le démarrage du projet lorsque nous avons cherché à obtenir des données les plus systématiques possible. Naturellement elle a compromis la réalisation d'autres tâches (dont la tâche 3 présentée plus haut).

Les emplois du temps des différents intervenants n'ont pas permis de mener les différentes tâches les unes à la suite des autres et de manière entièrement logique. Ainsi le logiciel « DiscoveryMat » n'a été disponible qu'au milieu du projet, ce qui a retardé son application sur les objets du MIH. Du fait des retards occasionnés, les opérateurs ont dû travailler en parallèle sur des données obtenues manuellement et de manière automatique (avec le logiciel « DiscoveryMat »), ce qui a rendu leur exploitation plus complexe.

Dans la suite de ce rapport, nous présentons les résultats obtenus pour chacun des objectifs qui étaient les nôtres. Nous évoquons également les problèmes qui se sont posés au cours du projet et la manière dont nous avons pu les résoudre. Pour commencer nous faisons le point sur l'outil d'analyse développé dans le cadre du projet SPAMT-Test, nous détaillons ensuite les possibilités offertes par les deux outils de collecte de données électrochimiques et d'interprétation de ces mêmes données du logiciel « DiscoveryMat » mis au point dans le cadre de ce nouveau projet, puis nous évaluons la pertinence de l'utilisation de ce logiciel pour l'analyse qualitative d'une sélection d'objets du MIH sur la base de leurs tracés électrochimiques. Les résultats obtenus sont discutés et les perspectives futures de développement de l'outil CLAMTEC sont avancées.

---

[2] EWP (Classification de données web) n° SAGE-X 16 206.
[3] OutClass (Opening volUnteer compuTing towards CLoudS And Soa) - FP7-ICT-2009-5. Objective ICT-2009.1.2: Internet of Services, Software and Virtualisation: Service Architectures and Platforms for the Future Internet

## 1. Quelques rappels et état des connaissances

Dans cette partie nous reprenons brièvement les acquis du projet SPAMT-Test (Degrigny 2010a et 2010b et Degrigny 2009) comme ses limites.

### 1.1. Le protocole de mesure

Le protocole de mesure des potentiels de corrosion (Ecorr) du métal étudié requiert un équipement simple : un multimètre de haute résistance (10MΩ) certifié et une électrode de référence (ER). Celle-ci est immergée dans une rallonge contenant la même solution que celle utilisée pour les mesures (sauf pour l'eau minérale qui n'est pas suffisamment conductrice de l'électricité). Le système ER / rallonge est positionné au-dessus (quelques mm) de la surface à analyser (métal préalablement poli pour éliminer toute couche oxydée). Le métal comme le système ER / rallonge sont reliés au multimètre (sortie V pour le métal et COM pour le système ER / rallonge). La solution (20µL) est insérée entre le système ER / rallonge et le métal à l'aide d'une seringue. Le tracé Ecorr=f(t) peut alors débuter. Le montage de la mesure est présenté sur la figure 1.

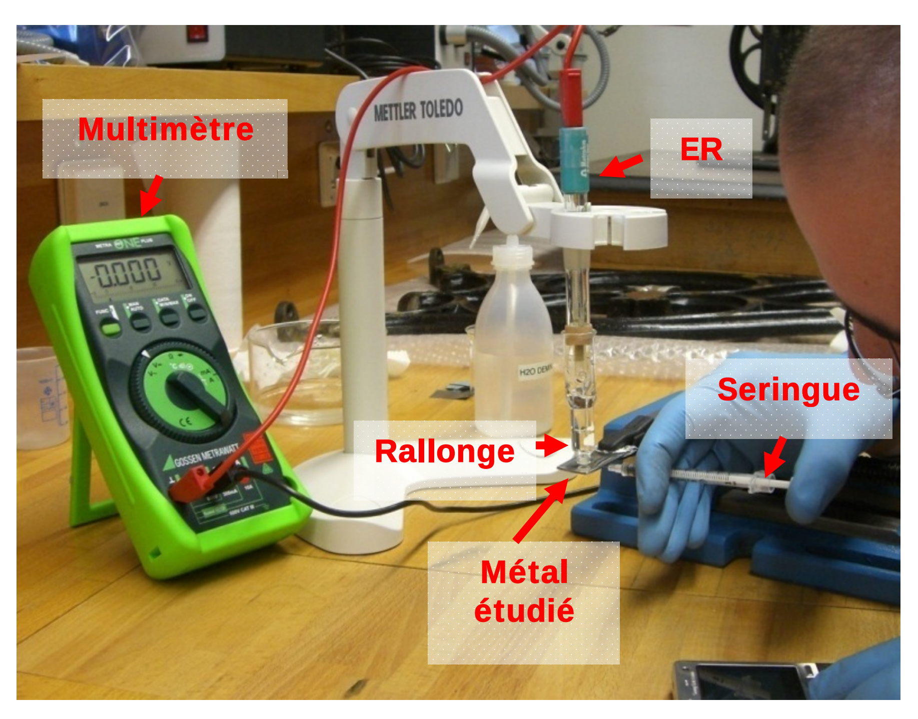



Fig. 1 : Montage pour le suivi de Ecorr en fonction du temps sur un échantillon métallique. Sont indiquées : l'électrode de référence (ER) dans sa rallonge, le métal étudié, le multimètre et la seringue utilisée pour l'apport de l'électrolyte.

Les trois solutions (électrolytes) utilisées pour effectuer les mesures sont le nitrate de potassium / KNO3 1%(w/v) - pH=5,89, une eau minérale / Henniez® - pH=7,5 et le sesquicarbonate de sodium / NaSesq 0.44gNaHC+0.21gNa2C/100mL - pH=9,5.

Les mesures sont effectuées sur 5 et 15min. Pour chaque solution mentionnée plus haut, on commence par réaliser 2 tracés sur 5min. (1 mesure toutes les 15s pendant une minute puis toutes les 30s) pour vérifier la reproductibilité des résultats et on effectue ensuite une mesure sur 15min. (même protocole que ci-dessus avec une prise de mesure toutes les minutes au-delà de 5min., Fig. 2a) pour étudier le comportement électrochimique du matériau sur une plus longue durée. Lorsqu'un manque de reproductibilité des résultats est constaté au cours des 2 premières mesures de 5min., en particulier lorsque le métal contient du plomb, un plus grand nombre de mesures doit être effectué pour s'assurer que les tracés sont bien non reproductibles (Fig. 2b). Les temps de mesure ont été choisis pour apprécier au démarrage du suivi la grande réactivité du système (mesures sur des temps courts) et en fin de suivi sa plus grande stabilité (mesures sur des temps longs).

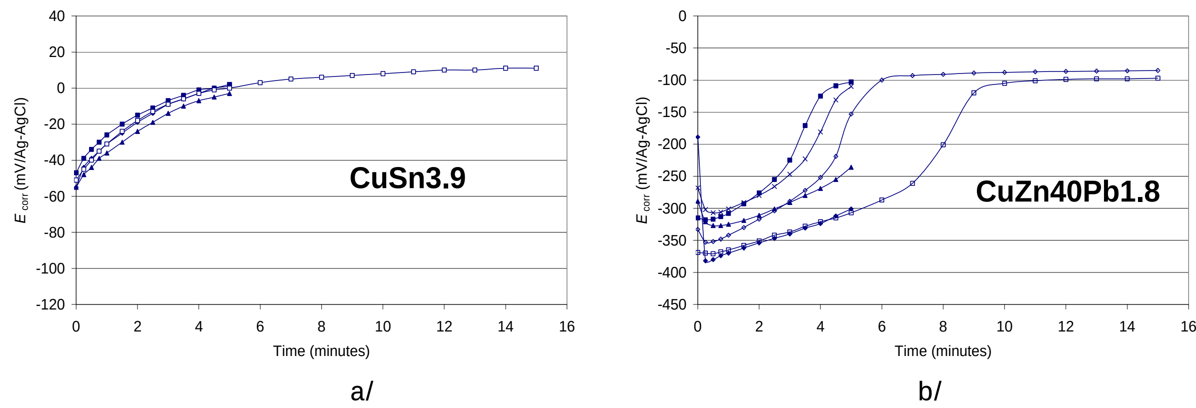



Fig. 2 : Tracés Ecorr=f(f) pour les matériaux CuSn3,9 (a/) et CuZn40Pb1.8 (b/) avec l'eau Henniez®.

Si les mesures se déroulent sans incident, il faut compter une heure pour l'obtention de 3 tracés avec une solution, en tenant compte de la préparation de l'instrumentation. Trois heures sont donc nécessaires pour obtenir les neuf tracés nécessaires à l'étude du comportement électrochimique d'un matériau dans les trois solutions sélectionnées.

### 1.2. La base de données SPAMT-Test

La base de données SPAMT-Test rassemble soixante dix sept alliages base cuivre de composition connue (fournie avec les matériaux[4] ou analysée par MEB-SDE[5]). Ils sont listés dans le tableau 1. Les familles de matériaux surbrillées en jaune sont celles qui sont le mieux représentées dans la base de données. Les matériaux sont des produits semi-finis, des objets usinés ou des fontes. L'influence des procédés de fabrication des matériaux sur les tracés obtenus n'a pas été étudiée dans le cadre du projet SPAMT-Test.

| **Familles** | **Alliages** |
|---|---|
| **Cuivre pur (1)** | Cu_100 |
| **Cuivre-arsenic (1)** | Cu96.4_As3.3_S0.3 |
| **Bronze (Cu/Sn) (13)** | Cu96.1_Sn3.9_ Cu92.3_Sn7.7, Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3, Cu90.0_Sn10.0, Cu86.0_Sn14.0, Cu84.4_Sn15.0_Pb0.6, Cu87.0_Sn9.4_Si3.6, Cu84.9_Sn9.0_Si3.8_Bi2.3, Cu85.7_Sn11.0_Ni3.3, Cu85.8_Sn11.0_Zn1.3_Ni1.9, Cu83.9_Sn14.0_Zn2.1, Cu80.2_Sn18.0_Zn1.4_Fe0.3_Mn0.1, Cu68.8_Sn31_Si0.2 |
| **Bronze au zinc (2) (Cu/Sn/Zn)** | Cu83.6_Sn7.0_Zn7.0_Pb0.8_Fe1.2_Si0.4, Cu87.3_Zn5.8_Sn6.0_Pb0.5_Ni0.4 |
| **Bronze d'argent (3) (Cu/Sn/Ag)** | Cu82.4_Sn5.6_Ag12.0, Cu88.4_Sn5.7_Ag5.9, Cu91.0_Sn6.5_Ag2.5 |
| **Bronze au plomb (1) (Cu/Sn/Pb)** | Cu76.4_Sn12.0_Pb11.0_Ni0.4_Mn0.2 |
| **Laiton (16) (Cu/Zn)** | Cu94.7_Zn5.3, Cu94.2_Zn5.8, Cu92.2_Zn7.8, Cu92.0_Zn8.0, Cu88.0_Zn12.0, Cu89.0_Zn11.0, Cu85.2_Zn14.8, Cu75.1_Zn24.9, Cu72.0_Zn28.0, Cu70.0_Zn30.0, Cu69.5_Zn30.0_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1, Cu68.0_Zn32.0, Cu66.0_Zn34.0, Cu65.0_Zn35.0, Cu64.0_Zn36.0, Cu53.9_Zn46.1 |
| **Laiton d'étain (4) (Cu/Zn/Sn)** | Cu82.1_Zn14.0_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4, Cu68.3_Zn24.0_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5, Cu64.0_Zn35.0_Sn1.0, Cu62.3_Zn36.0_Sn1.7 |

[4] Fournisseurs industriels, laboratoires d'analyses ou de recherche.
[5] L'appareillage utilisé est celui de l'Institut des Microtechnologies Appliquées de la Haute Ecole d'Ingénieurs Arc, Néode, La Chaux-de-Fonds.

| | |
|---|---|
| **Laiton au plomb (17) (Cu/Zn/Pb)** | Cu62.9_Zn35.0_Pb1.6_Si0.5, Cu60.3_Zn35.0_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4, Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1, Cu62.6_Zn36.0_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1, Cu61.3_Zn37.0_Pb1.7, Cu61.3_Zn38.0_Pb0.7, Cu60.2_Zn38.0_Pb1.8, Cu59.0_Zn39.0_Pb1.6_Ni0.3_Fe0.1, Cu59.3_Zn39.0_Pb1.7, Cu58.5_Zn39.0_Pb2.0_Ni0.3_Fe0.2, Cu58.2_Zn39.0_Pb2.6_Fe0.2, Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1, Cu59.1_Zn40.0_Pb0.9, Cu58.5_Zn40.0_Pb1.3_Ni0.1_Fe0.1, Cu58.2_Zn40.0_Pb1.8, Cu55.3_Zn42.0_Pb2.3_Al0.4, Cu56.2_Zn43.0_Pb0.8 |
| **Maillechort (6) (Cu/Zn/Ni)** | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1, Cu61.8_Zn26.0_Ni12.0_Fe0.2, Cu65.0_Zn27.0_Ni8.0, Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2, Cu45.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn5.3_Pb0.9, Cu49.9_Zn37.0_Ni8.4_Mn2.9_Pb1.8 |
| **Bronze quaternaire (8) (Cu/Sn/Zn/Pb)** | Cu88.0_Sn3.9_Zn4.3_Pb3.8, Cu87.1_Sn5.3_Zn5.5_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1, Cu89.5_Sn5.6_Zn2.4_Pb2.5, Cu85.6_Sn5.7_Zn4.6_Pb3.1_Ni0.5_Si0.5, Cu89.0_Sn5.8_Zn2.4-Pb1.6_Ni1.1_Si0.1, Cu85.1_Sn5.8_Zn3.3_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1, Cu76.9_Sn9.1Zn7.5Pb5.6Mn0.5Ni0.2Fe0.2, Cu84.2_Sn11.0_Zn1.7_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 |
| **Cuivre-béryllium (1)** | Cu97.6_Be2.0_Ni0.3_Fe0.1 |
| **Cuivre-nickel (1)** | Cu74.7_Ni25.0_Mn0.3 |
| **Cuivre-aluminium (3)** | Cu89.5_Al8.5_Ni2.0, Cu86.3_Al11.0_Ni1.5_Fe1.2, Cu76.9_Al13.0_Ni5.8_Fe3.8_Mn0.5 |

Tab. 1 : Liste des matériaux de la base de données SPAMT-Test.

Le comportement électrochimique de chacun de ces matériaux a été étudié dans les trois électrolytes décrits précédemment selon le protocole présenté en section 1.1. La plupart des tracés Ecorr=f(t) sont reproductibles (écarts entre les tracés inférieurs à 10mV). Le manque de reproductibilité des tracés des alliages contenant du plomb est caractéristique de ces matériaux et devient donc un critère d'identification.

### 1.3. Utilisation pratique de l'outil d'analyse SPAMT-Test

Tout nouveau matériau à analyser est d'abord documenté par l'opérateur (couleur, mode de fabrication, état de surface). Cette première approche doit permettre de classer le matériau dans une des catégories listées ci-dessus. C'est sur cette base que les tracés électrochimiques (selon le protocole de la section 1.1.) sont réalisés avec les trois solutions mentionnées plus haut. Il reste alors à comparer ces tracés à ceux des matériaux de la base de données, en excluant, a priori, ceux des matériaux considérés comme impossibles d'après le diagnostic initial. L'outil est facile d'utilisation, portable et peu invasif (nettoyage de surface relativement limité). La figure 3 illustre la méthodologie d'analyse suivie sur une carrure de montre de composition inconnue de la collection du MIH.

L'observation de la carrure par un CR spécialiste des objets techniques, scientifiques et horlogers permet de préciser son mode de fabrication: par matriçage suivie d'un usinage (Fig. 3a). Les laitons (35-40 Zn% (w/v)) avec un peu de plomb sont les matériaux qui se prêtent le mieux à ce mode de façonnage. Pour confirmer cette hypothèse de composition, nous réalisons des tracés Ecorr=f(t) sur une zone discrète de la carrure (le dessous de corne 7 heures de la carrure, Fig. 3b et 3c). En comparant les tracés obtenus (en bleu) à ceux des tracés des matériaux de la base de données, on trouve un matériau (CuZn39Pb1.6NiFe) dont les tracés (en rose) sont assez proches de ceux de notre matériau (Fig. 3d à 3f). L'analyse élémentaire de la carrure par MEB-SDE donne la composition suivante CuZn39Pb1.7, ce qui valide la proposition faite par les tracés électrochimiques. Le comportement spécifique du métal dans la première partie des tracés en milieu NaSesq (potentiels mesurés moins négatifs - Fig. 3f) s'expliquerait par le faible polissage de surface (il s'agit là d'un objet de musée sur lequel on limite au minimum toute intervention).

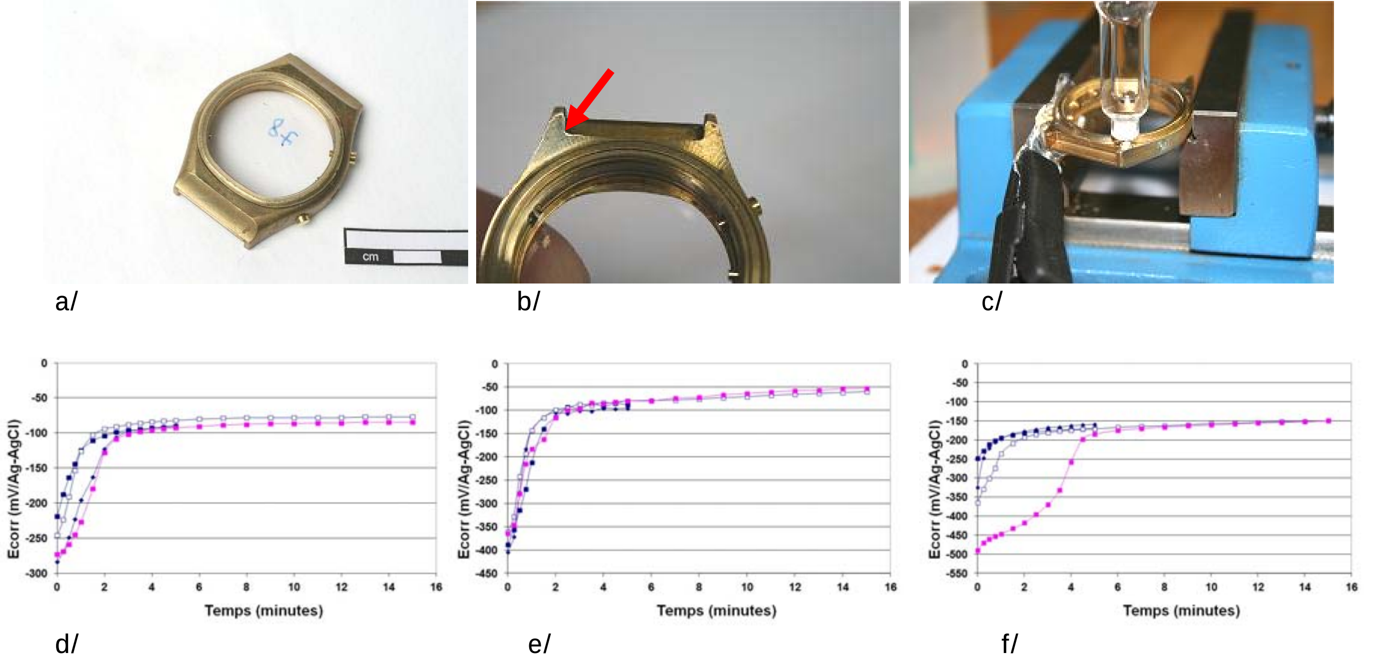



Fig. 3 : Identification de la composition d'une carrure de montre à l'aide de tracés électrochimiques, en milieu eau Henniez® (d/), KNO3 (e/) et NaSesq (f/).

### 1.4. Limites de l'outil SPAMT-Test

L'interprétation des résultats obtenus avec l'outil SPAMT-Test n'est pas forcément immédiate. Elle nécessite tout d'abord de bonnes connaissances en technologie de fabrication des métaux historiques pour orienter le choix final de matériau(x) retenu(s). Pour être efficace, elle demande également quelques connaissances de base en électrochimie et d'avoir bien mémorisé l'ensemble des formes des différents tracés tout comme la spécificité de ces tracés pour chaque famille d'alliages.

De plus les prises de mesure sont manuelles et requièrent beaucoup d'attention sur toute la durée des suivis réalisés. Enfin la base de données constituée n'est pas complète et ne permet pas d'analyser des matériaux non encore répertoriés dans celle-ci.

Le logiciel d'analyse de tracés électrochimiques développé dans le cadre du projet CLAMTEC doit répondre aux problèmes posés. Notre premier travail a donc été de présenter l'outil d'analyse SPAMT-Test avec ses limites à C. Bilat, notre collègue informaticien de la HE Arc Ingénierie chargé de développer ce nouvel instrument, afin qu'il puisse en concevoir les différents outils.

## 2. Développement du logiciel « DiscoveryMat »

Lors des premières discussions entre l'équipe HE Arc CR impliquée dans le projet SPAMT-Test et C. Bilat, les contraintes auxquelles doit répondre le logiciel (sélectivité, possibilité d'enrichissement de la base de données et faible coût) ont été reprises et débattues. Il en est sorti de nouvelles contraintes dont la nécessité:

- d'homogénéiser les données collectées dans le projet SPAMT-Test. En effet, elles se présentent sous la forme de feuilles Excel enrichies des conditions de la mesure (électrode de référence et multimètre utilisés, nature de la solution et du polissage du métal). Chacune des trois feuilles (pour 3 solutions) des matériaux de la base de données SPAMT-Test a selon la solution un nombre variable de tracés (normalement 2 tracés de 5min. et un tracé de 15min. mais si les tracés ne sont pas reproductibles leur nombre peut être augmenté pour évaluer ce manque de reproductibilité). De plus les suivis ne sont pas tous assurés sur 15min. (lorsque les valeurs de potentiel sont constantes, la prise de mesure peut être arrêtée après 13, ou 14 min.).

- de revoir la collecte et le stockage des données. Le logiciel Excel utilisé par l'outil SPAMT-Test n'est pas gratuit (environ 140 CHF pour une licence non académique). L'équipe HE Arc CR souhaite pouvoir disposer d'un logiciel gratuit afin que l'ensemble outil de mesure / logiciel d'identification soit le moins coûteux possible. Cette décision a influencé la question du stockage des données déjà acquises (base de données) et des données futures à collecter qui doivent adopter d'autres formats que le format Excel.
- de maîtriser la distribution du logiciel auprès d'autres partis (la question de sa gratuité ou non n'étant pas encore à l'ordre du jour).

Sur cette base, un logiciel a dû être entièrement construit ce qui nous a permis de disposer d'un instrument adapté à nos besoins et modulable (maintenant ou ultérieurement). Dans la suite nous présentons les étapes de construction du logiciel et de sa mise en place.

## 2.1. Les étapes de construction du logiciel

La création du logiciel s'est faite en 3 étapes décrites plus en détail dans la suite :

- la constitution des données.
- la construction des modèles. Il s'agit de la partie intelligente du logiciel.
- la réalisation de l'interface graphique permettant l'exploitation (le pilotage) du modèle.

### 2.1.1. La constitution des données

Il a fallu procéder au « nettoyage » et à la structuration de la base de données SPAMT-Test, réfléchir à une systématisation de la collecte de nouvelles données et à leur formatage afin de faciliter leur manipulation future.

#### *a. « Nettoyage » et structuration de la base de données SPAMT-Test*

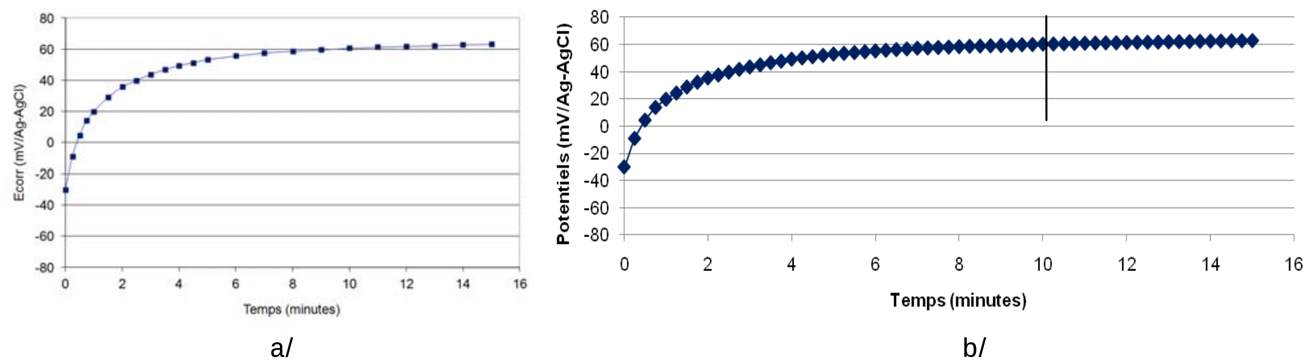
Notre travail a consisté à définir un format de présentation (spécification) des données électrochimiques (potentiels) respecté sur toutes les feuilles Excel. Comme on l'a vu plus haut les potentiels mesurés au cours du projet SPAMT-Test sont collectés manuellement et rassemblés dans des tableaux Excel avec de nombreuses informations liées aux conditions des mesures. L'avantage de cette méthode est que d'une mesure à une autre l'opérateur peut facilement (par lecture directe sur les tableaux de valeurs) évaluer les écarts de mesure, détecter les erreurs de manipulation si les mesures sont a priori reproductibles ou apprécier les différences de potentiels liées à la grande hétérogénéité du matériau induisant un manque de reproductibilité des potentiels mesurés. Il peut aussi stopper à sa guise le suivi des potentiels. Mais la grande hétérogénéité des données rend leur exploitation informatique impossible.

Pour mener à bien la spécification des données, un seul tracé doit être considéré comme représentatif du comportement d'un matériau dans une solution donnée. Le comportement électrochimique continuant à évoluer entre 5 et 15min., nous avons retenu les tracés réalisés sur 15min. Au-delà, la durée de la mesure devient trop longue pour un outil de diagnostic « instantané » et des effets secondaires peuvent se produire (risque de diffusion de la solution de l'électrode de référence dans la goutte d'électrolyte, évaporation partielle de la goutte dans des atmosphères chaudes…) et nuire à la qualité des résultats.

Nous avons vu que lors des prises de mesure manuelles la valeur de potentiel est notée toutes les 15s pendant la première minute, puis toutes les 30s sur les 4min. suivantes et enfin toutes les minutes jusqu'à 15min. (Fig. 4a). Afin d'homogénéiser les prises de mesure sur les 15min., nous avons dû rajouter des points (à partir des tracés actuels et par extrapolation) toutes les 15s entre 2 et 15min. La figure 4b montre pour le même alliage CuSn3,9 le tracé « complété » en milieu KNO3.



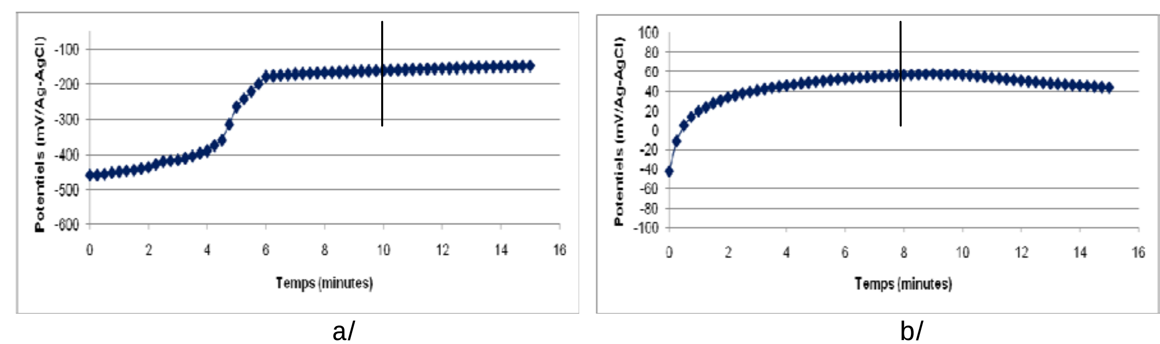





a/ b/

Fig. 4 : Tracés d'origine (a/) et « complété » (b/) de l'alliage CuSn3,9 en milieu KNO3.

L'observation attentive des tracés « complétés » montre des évolutions distinctes d'un matériau à un autre durant les premières minutes des mesures. Néanmoins les valeurs de potentiel tendent à se stabiliser après une dizaine de minutes (Fig. 4b). La figure 5a montrant le comportement de l'alliage CuZn39Pb2Ni0.3Fe0.2 en milieu NaSesq en est une autre illustration. La figure 5b indique, par contre, que dans le cas de l'alliage CuZn8, les potentiels mesurés en milieu KNO3 continuent à évoluer au-delà de 10min. de suivi. En fait les laitons avec des pourcentages en Zn inférieurs à 15% (w/v) ont tous ce même comportement spécifique.




a/ b/

Fig. 5 : Tracés « complétés » des alliages CuZn39Pb2Ni0.3Fe0.2 en milieu NaSesq (a/) et CuZn8 en milieu KNO3 (b/).

Le choix d'un tracé représentatif parmi d'autres est délicat dans le cas des alliages contenant du plomb qui donnent souvent des tracés non reproductibles. De plus, certains tracés « complétés » par leurs points manquants apparaissent « lissés » comme l'indique la figure 6 montrant le comportement de l'alliage CuZn35Pb3.1 en milieu KNO3. En fait de plus fortes fluctuations sont attendues pour ce type de tracé (voir les nouveaux tracés obtenus en section 3.5.1). Aussi le choix d'un seul tracé pour ces matériaux comme l'extrapolation des points manquants de leurs tracés rendent l'outil d'analyse développé plus qualitatif pour des matériaux tests contenant du plomb. Pour corriger en partie ce problème il faudrait refaire tous les tracés de 15min. des alliages contenant ou non du plomb et qui en présence des solutions considérées donnent des potentiels de corrosion fluctuants. Faute de temps, cette tâche n'a pas pu être menée.

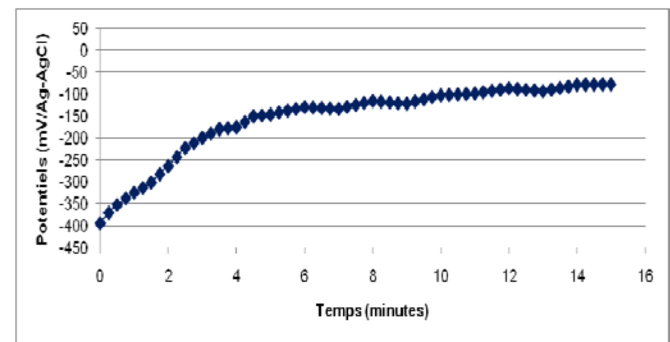



Fig. 6 : Tracé « complété » (et « lissé ») de l'alliage CuZn35Pb3.1 en milieu KNO3.

*b. Collecte de nouvelles données*

La collecte automatique des données (potentiels) doit permettre de mesurer davantage de points (non pas toutes les 15s mais toutes les secondes) et d'avoir des tracés de comportement plus justes surtout lorsque des fluctuations sont constatées mais aussi de libérer l'attention de l'opérateur, concentrée jusqu'à maintenant sur les prises de mesure, afin qu'elle porte davantage sur l'observation du matériau testé en présence de la goutte de solution considérée. Cette tâche a nécessité l'acquisition d'un multimètre qui a été interfacé afin de pouvoir échanger des données avec le logiciel. L'interfaçage a comporté plusieurs étapes :

- choix du multimètre. Le METRIX (modèle 3282) de Chauvin-Arnoux a été sélectionné du fait de la documentation existante permettant de déchiffrer les bits (données binaires) passés sur le Port-Com (Fig. 7).
- développement du driver permettant l'exploitation (la communication avec le) du METRIX.
- interfaçage du driver afin de dialoguer avec le logiciel « DiscoveryMat ». Pour l'instant seul le METRIX M3282 est interfacé avec « DiscoveryMat ». Un autre multimètre pourrait être utilisé dans le futur, mais ceci nécessiterait le développement d'un nouveau driver permettant la communication entre « DiscoveryMat » et ce nouveau multimètre.




Fig. 7 : Modèle M3282 de la marque METRIX de Chauvin-Arnoux.

*c. Autres formats des données*

En parallèle, on a optimisé la manipulation des données par la création de 2 autres formats de données présentant des caractéristiques spécifiques. On l'a vu, les données Excel requièrent l'utilisation du logiciel payant du même nom. Le transfert des données en format texte xml universel permet de lire celles-ci avec n'importe quel éditeur gratuit. L'opération de lecture est rapide et légère, et les données occupent un faible espace sur le disque dur. Enfin il n'y a pas de problème de compatibilité. La base de données en format Excel a également été transférée en format propriétaire (Bin pour binaire). Là encore les données occupent encore moins de place mais seul le logiciel « DiscoveryMat » peut exploiter ces données. Si « DiscoveryMat » n'est plus utilisable, on perd les données. L'utilisateur a le choix de sauvegarder ses données selon ces 3 formats.

2.1.2. La construction des modèles

Sous ce titre, il faut comprendre la construction des algorithmes de communication avec le METRIX et de comparaison / classification des données.

*a. Communication avec le METRIX*

L'utilisation pratique du multimètre piloté par le logiciel « DiscoveryMat » a montré qu'il était nécessaire de régler les problèmes de décalage temporel et de prendre en compte des données manquantes. Le METRIX est un périphérique distant. On y accède via le port série ou le protocole bluetooth®. La communication n'est donc pas fiable à 100% : ainsi si des données

sont manquantes, le logiciel comble les vides en continu (par moyennage local). Une correction plus précise est effectuée à la fin du tracé (par interpolation). Par ailleurs des re-calibrations temporelles ont dû être effectuées, y compris si le METRIX prend du retard ou de l'avance. Dans l'algorithme de classification des matériaux, l'aspect temporel est omniprésent. Il a donc été primordial de corriger de manière logicielle les faiblesses du METRIX.

*b. Comparaison / classification des données basées sur le calcul de la distance cumulée entre les tracés d'un matériau inconnu et ceux des matériaux de la base de données*

Les tracés de la base de données « nettoyée et structurée » sont d'une grande variété. Le logiciel informatique à construire doit pourtant les prendre en considération. Nous avons donc décidé de sélectionner plusieurs paramètres permettant à cet outil de distinguer plus facilement un tracé d'un autre.

Les tracés peuvent être divisés en 2 parties (Fig. 4 et 5). La première partie (nommée initiation) correspond au démarrage du suivi de Ecorr (de 0 à 10min.). Il est rare que les potentiels mesurés soient reproductibles du fait des multiples paramètres intervenant dans leur obtention (polissage spécifique de surface, attente plus ou moins longue avant le positionnement de la goutte de solution permettant la lecture de Ecorr…). La deuxième partie (nommée développement) correspond à la fin du suivi (de 10 à 15min.). Les potentiels mesurés à ce niveau sont généralement plus reproductibles. La distance cumulée (ou écart de similarité) est calculée sur l'ensemble du tracé (initiation et développement). Elle correspond à la somme des 3 distances calculées pour les 3 solutions entre le tracé du matériau test (ou inconnu) et celui d'un des matériaux de la base de données. Le calcul de la distance pour chaque solution est basé sur la comparaison des valeurs numériques des potentiels (seulement sur la 2$^{ème}$ partie du tracé) mais aussi des pentes et des courbures des tracés (sur tout le tracé). Il est à noter que ce calcul n'est pas mené sur les tracés originaux mais sur des courbes transformées par un opérateur fonctionnel éliminant les variations saisonnières du signal (bruit et variation locale aléatoire de la mesure) mais non les variations globales. Cette étape est extrêmement importante, car l'algorithme de comparaison / classification se base sur le calcul différentiel qui est très sensible aux perturbations locales d'un signal.

L'algorithme de comparaison et de classification liste les matériaux de la base de données selon l'écart de similarité croissant (plus la distance cumulée est faible et plus la composition d'un matériau inconnu s'apparente à celle du matériau considéré de la base de données). Une fois l'algorithme constitué, il a été validé avec un jeu de données simulées. On a aussi vérifié son bon fonctionnement par l'ajout dans les données de bruits artificiels. Cela a permis d'affiner l'opérateur fonctionnel décrit plus haut. La dernière étape a consisté à réaliser une série de tests avec de nouvelles données effectuées à partir des matériaux de la base de données pour vérifier leur identification correcte.

L'annexe 1 présente les résultats obtenus. Ces tests montrent que l'algorithme de comparaison / classification développé fonctionne correctement. L'identification des matériaux tests ne pose pas de problème lorsque les écarts de similarité entre leurs tracés électrochimiques et ceux des matériaux de la base de données sont faibles pour la première proposition à l'opposé des suivantes. Dans le cas où ces écarts de similarité sont proches entre les différentes propositions, il faut revenir aux tracés obtenus et visibles sur l'interface graphique du logiciel, et les comparer les uns aux autres pour les trois solutions. Des différences notables de formes, de courbures doivent apparaître pour certaines propositions faites qui les rendent alors improbables. La couleur du matériau permet de rejeter une proposition comme dans le cas de l'analyse, a priori, d'un maillechort de couleur blanche alors que la proposition faite correspond à un matériau de couleur jaune. Enfin la présence ou non de taches après les mesures peut aussi permettre d'écarter certaines propositions.

Comme indiqué auparavant il apparaît clairement qu'en plus de l'algorithme de comparaison / classification développé, le diagnostic préalable comme la description plus détaillée des tracés en utilisant les caractéristiques ci-dessus, peuvent contribuer à l'identification plus précise du matériau étudié.

### 2.1.3. L'interface graphique

L'IHM (Interface Homme Machine) doit permettre l'interaction entre le modèle et l'opérateur comme la visualisation des tracés et leur manipulation. L'interface graphique doit être ergonomique (d'emploi facile, intuitive, attractive, bref, conviviale – Fig. 8). Le choix des boutons des fonctions et du design des logos inscrits sur ceux-ci, la réalisation de la fenêtre de commande / paramétrage du logiciel, tout comme la visualisation des tracés en mode graphique ont été spécialement imaginés pour que l'opérateur s'approprie au plus vite l'outil, sans la consultation fastidieuse d'un long mode d'emploi. A noter que la langue anglaise a été choisie pour l'interface graphique.

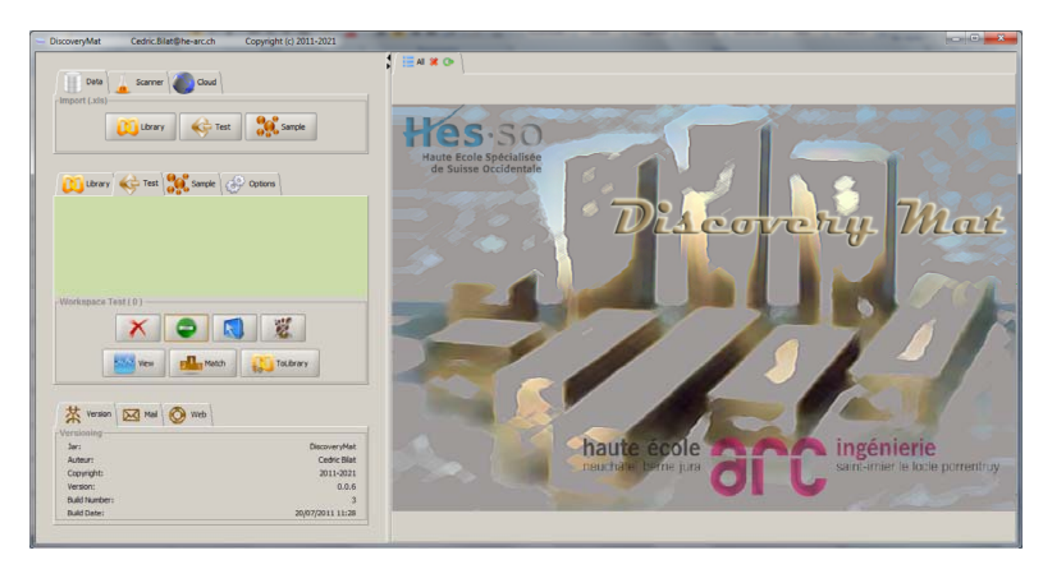



Fig. 8 : Fenêtre d'accueil du logiciel « DiscoveryMat » avec à gauche la fenêtre de commande / paramétrage du logiciel et à droite la zone graphique.

La grande taille des boutons des fonctions importantes facilite aussi un travail de mesure sur site où la commande et le paramétrage du logiciel ne sont pas forcément menés à proximité des mesures mêmes.

#### *a. Collecte des données*

Le matériel nécessaire à la collecte automatique des données est rassemblé dans l'annexe 2.

L'interface graphique permet de visualiser le tracé des potentiels mesurés. Les valeurs du potentiel mesuré et le temps écoulé (en seconde) sont indiquées sous le tracé du potentiel de corrosion du matériau étudié qui défile en continu comme le curseur bleu du % du temps effectué. L'axe des ordonnés ne donne pas d'échelle de potentiels. On ne peut lire que le potentiel min. et le potentiel max. mentionnés au centre du tracé, au-dessous et au-dessus de celui-ci (Fig. 9).

Après la production de la première version du logiciel (RC1 – Release candidate 1), l'équipe de la HE Arc CR a constaté certains problèmes de fonctionnement qui ont été corrigés dans les versions ultérieures du logiciel. Ainsi dans la première version, le logiciel ne pouvait lire le passage des valeurs positives du potentiel aux valeurs négatives. Certaines valeurs étaient corrompues et des problèmes de désynchronisation temporelle avaient été observés.

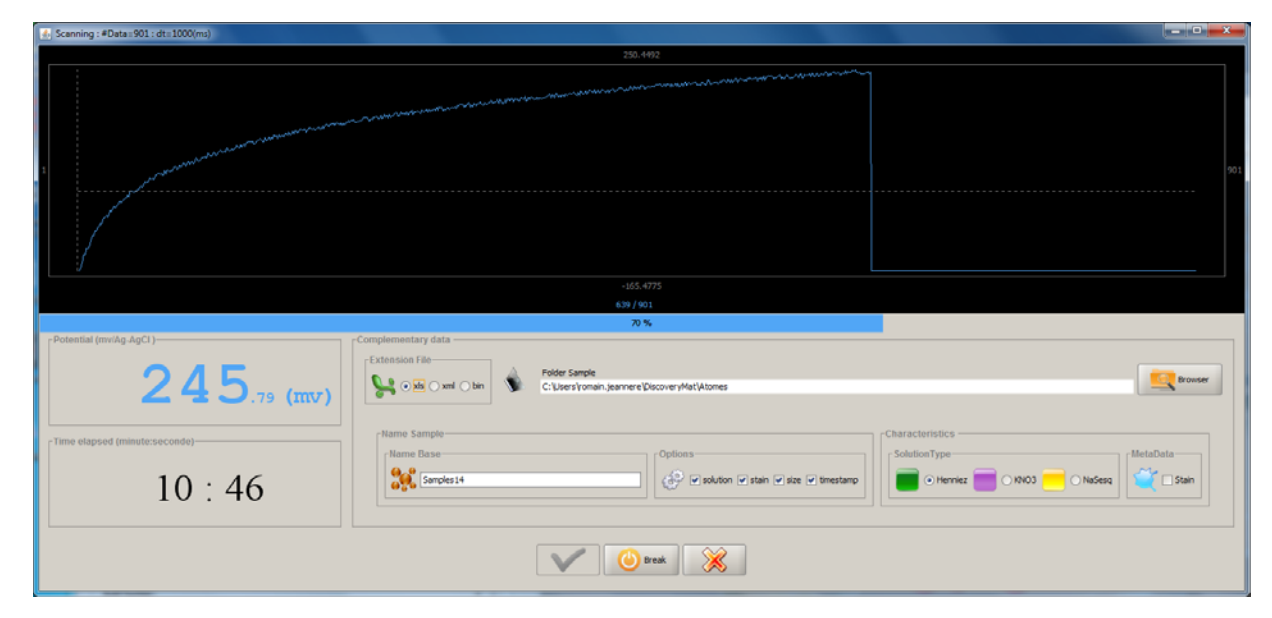



Fig. 9 : Visualisation de la prise continue des potentiels mesurés. Noter qu'au moment des mesures, le curseur quitte la ligne de base correspondant au potentiel initial.

La première version ne permettait pas d'acquérir des tracés plus courts que 15min. Les opérateurs réalisant avec chacune des trois solutions considérées au moins deux premiers tracés de 5min. afin de vérifier la reproductibilité des résultats avant le tracé de 15min., le logiciel a été modifié de telle façon que ces tracés préalables (obtenus avec le bouton « Break » permettant de stopper à tout moment un tracé entre 0 et 15min., Fig. 9) puissent être conservés (ils sont enregistrés sur le disque dur du PC) et exploités.

Pour une même solution, seul le tracé de 15min. est conservé pour l'analyse et les trois tracés de 15min. réalisés dans les trois solutions test sont ensuite rassemblés pour constituer un matériau inconnu ou « Test » à analyser. L'interface graphique permet de revenir aux données de base, de modifier le nom du matériau, de caractériser davantage les tracés (décalage horizontal des tracés, fluctuations des potentiels et présence de taches laissées par la solution).

Le manuel d'utilisation du logiciel est donné en annexe 3. Il reprend en détail les étapes de la collecte automatique des données. Contrairement à l'interface graphique, il est rédigé en langue française. Il en est de même pour les documents des annexes 2 et 4.

Le protocole de collecte des données est détaillé dans l'annexe 4. On indique en particulier que celle-ci peut également être effectuée manuellement avec un multimètre autre que le METRIX mais possédant une forte impédance (par exemple le Mhit 1+ (Gossen Metrawatt, www.gossenmetrawatt.com/ de la figure 1). Les résultats obtenus dans ce cas sont rassemblés dans un fichier Excel présenté sur la figure 10 et téléchargeable sur le serveur « DiscoveryMat » (*Model file_Data collection*). Chaque fichier comporte 3 feuilles correspondant aux trois solutions testées (eau minérale Henniez®, KNO3 1% (w/v) et NaSesq 0.44gNaHC+0.21gNa2C/100mL). Les conditions de la mesure sont indiquées (n° de l'électrode de référence (ER), pH et conductivité de la solution). Les mesures sont effectuées toutes les 15s, sur une période de 5min. pour les deux premiers tracés et sur une période de 15min. pour le dernier. L'annexe 4 précise le déroulé des tracés en fonction de la reproductibilité ou non des résultats.

Ainsi le nombre de points est plus important pour les tracés automatiques (900) obtenus avec chaque solution que pour les tracés manuels (60) mais ces tracés automatiques sont lissés lors de leur compilation pour l'obtention d'un fichier « Test » et on retrouve alors le même nombre de points que pour les tracés manuels.

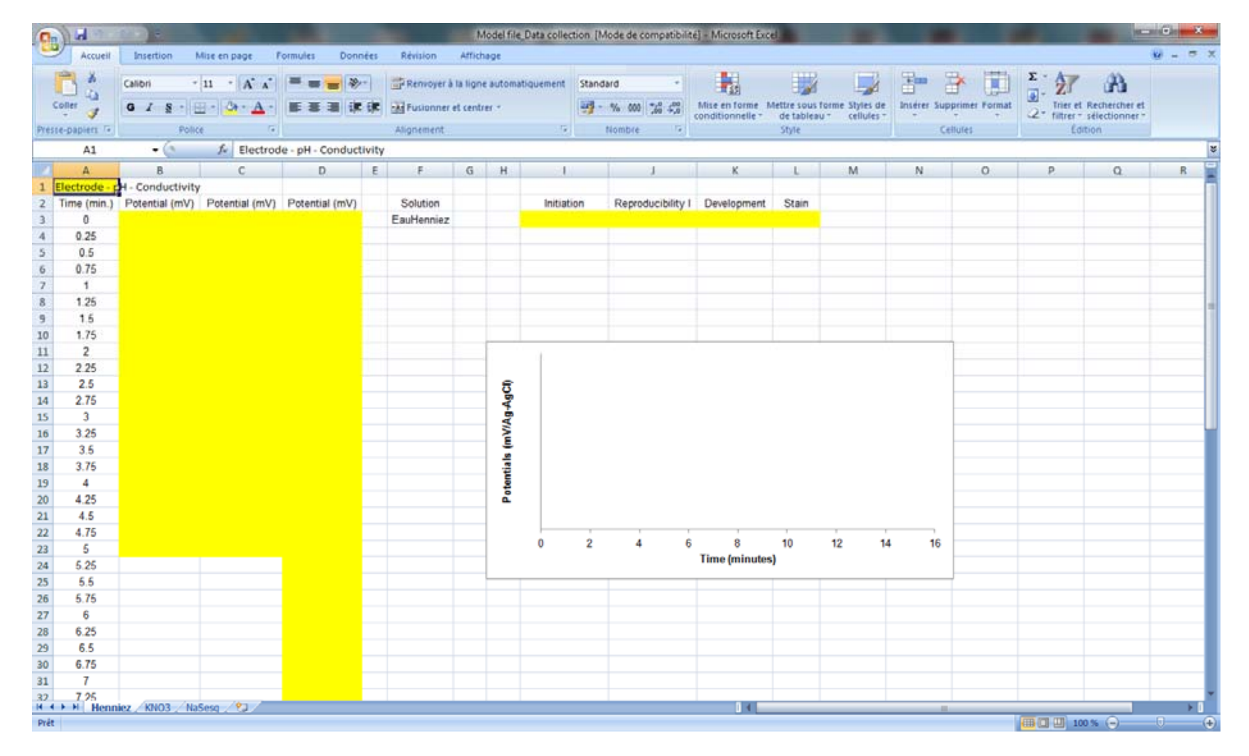



Fig. 10 : Feuille du fichier *Model file_Data collection* utilisé pour collecter les potentiels de corrosion mesurés manuellement sur un métal de composition inconnue en contact d'une solution eau Henniez®. Les surbrillances jaunes indiquant les zones à remplir sont à éliminer après la collecte des données.

Les paramètres des tracés mentionnés précédemment (section 2.1.2.b) doivent être indiqués dans le fichier Excel de la figure 10 :

- <u>case Initiation</u> : 0 pour des formes différentes entre les tracés et 1 pour des formes identiques ;
- <u>case Reproducibility I</u> : 0 pour une non reproductibilité des potentiels (écarts de potentiels supérieurs à 10mV entre les différents tracés) dans la partie initiation et 1 pour une bonne reproductibilité (écarts de potentiels inférieurs à 10mV) ;
- <u>case Development</u> : 0 pour une non reproductibilité des potentiels (écarts de potentiels supérieurs à 10mV entre les différents tracés) dans la partie développement et 1 pour une bonne reproductibilité (écarts de potentiels inférieurs à 10mV) ;
- <u>case Stain</u> : 0 pour pas de tache laissée par la solution après la mesure et 1 pour tache.

Une fois l'ensemble des tracés effectués manuellement avec les trois solutions considérées, l'opérateur doit transférer les données des tracés sur 15min., sensés être représentatifs du comportement électrochimique du métal de composition inconnue dans ces trois solutions, dans un autre fichier *DiscoveryMat_Model_file_Test measurements* disponible sur le serveur « DiscoveryMat » et exploitable par ce logiciel (Fig. 11). La première colonne en rouge n'est là que pour guider le remplissage de la deuxième colonne de potentiels (la supprimer suite au remplissage de la seconde). Des informations complémentaires sont à ajouter (consulter pour cela les tracés des feuilles Excel. de la figure 10) :

- case Time delay : 0 si pas de décalage horizontal des tracés et 1 si un décalage est observé ;
- case Fluctuations : 0 en l'absence de fluctuations de potentiels et 1 en présence de celles-ci ;
- case Stain : 0 pour pas de tache laissée par la solution après 15min. et 1 pour tache.

Les fichiers Excel sont ensuite enregistrés sur le PC.

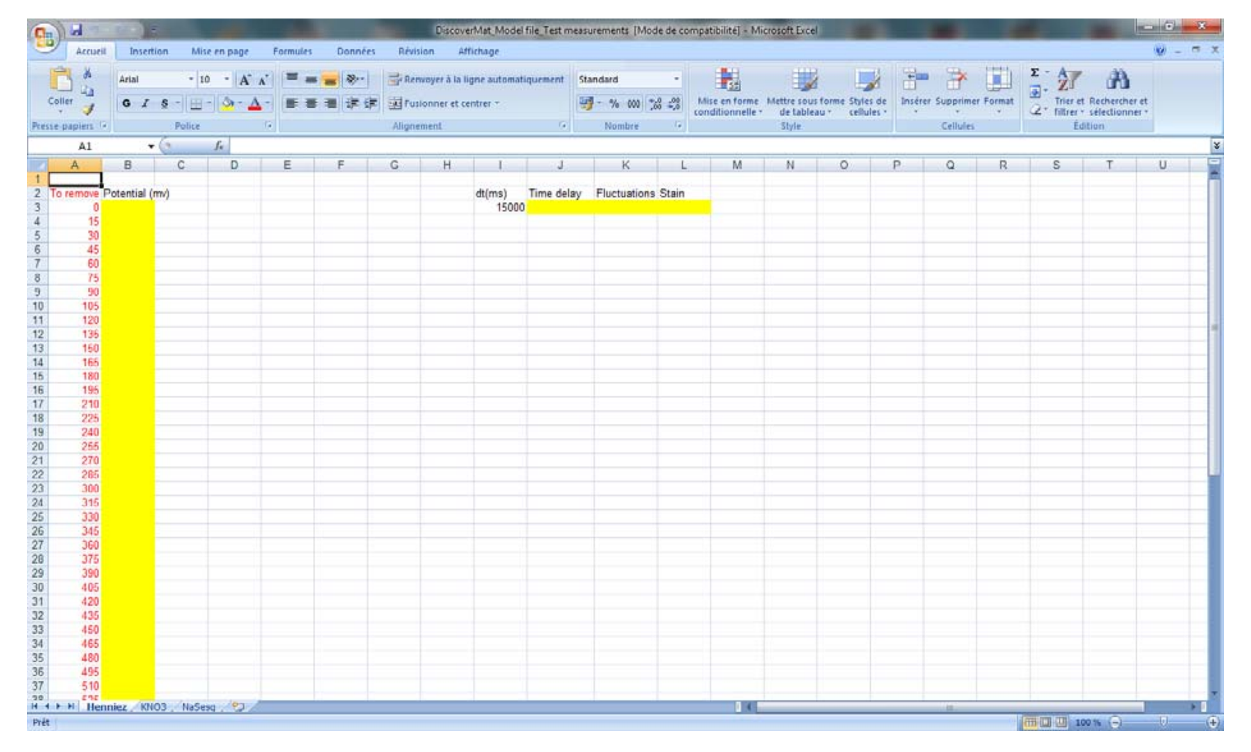
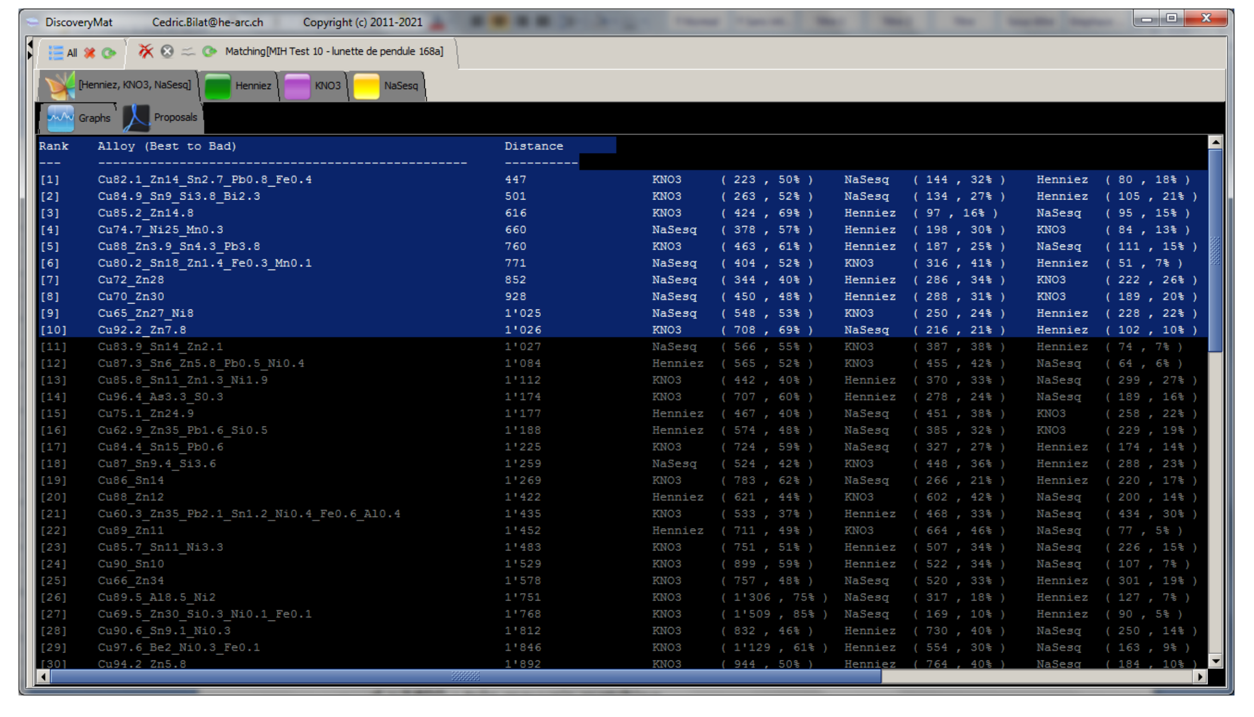



Fig. 11 : Feuille du fichier *DiscoveryMat_Model file_Test measurements* exploitable par le logiciel « DiscoveryMat » avec les potentiels de corrosion d'un métal de composition inconnue en contact d'une solution eau Henniez®, mesurés sur une durée de 15min. Les surbrillances jaunes sont à éliminer lorsque les feuilles sont remplies, tout comme les valeurs en rouge de la 1ère colonne.

### b. *Interprétation des tracés*

L'identification d'un matériau de composition inconnue se fait par la comparaison des tracés obtenus avec ceux des matériaux de la base de données et la classification des écarts de similarité (Fig. 12 et se référer au manuel d'utilisation du logiciel « DiscoveryMat » - Annexe 3 et au protocole d'interprétation de données avec le logiciel « DiscoveryMat » - Annexe 4).




| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 447 | KNO3 | ( 223 , 50% ) | NaSesq | ( 144 , 32% ) | Henniez | ( 80 , 18% ) |
| [2] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 501 | KNO3 | ( 263 , 52% ) | NaSesq | ( 134 , 27% ) | Henniez | ( 105 , 21% ) |
| [3] | Cu85.2_Zn14.8 | 616 | KNO3 | ( 424 , 69% ) | Henniez | ( 97 , 16% ) | NaSesq | ( 95 , 15% ) |
| [4] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 660 | NaSesq | ( 378 , 57% ) | Henniez | ( 198 , 30% ) | KNO3 | ( 84 , 13% ) |
| [5] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 760 | KNO3 | ( 463 , 61% ) | Henniez | ( 187 , 25% ) | NaSesq | ( 111 , 15% ) |
| [6] | Cu80.2_Sn18_Zn1.4_Fe0.3_Mn0.1 | 771 | NaSesq | ( 404 , 52% ) | KNO3 | ( 316 , 41% ) | Henniez | ( 51 , 7% ) |
| [7] | Cu72_Zn28 | 852 | NaSesq | ( 344 , 40% ) | Henniez | ( 286 , 34% ) | KNO3 | ( 222 , 26% ) |
| [8] | Cu70_Zn30 | 928 | NaSesq | ( 450 , 48% ) | Henniez | ( 288 , 31% ) | KNO3 | ( 189 , 20% ) |
| [9] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'025 | NaSesq | ( 548 , 53% ) | KNO3 | ( 250 , 24% ) | Henniez | ( 228 , 22% ) |
| [10] | Cu92.2_Zn7.8 | 1'026 | KNO3 | ( 708 , 69% ) | NaSesq | ( 216 , 21% ) | Henniez | ( 102 , 10% ) |
| [11] | Cu83.9_Sn14_Zn2.1 | 1'027 | NaSesq | ( 566 , 55% ) | KNO3 | ( 387 , 38% ) | Henniez | ( 74 , 7% ) |
| [12] | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | 1'084 | Henniez | ( 565 , 52% ) | KNO3 | ( 455 , 42% ) | NaSesq | ( 64 , 6% ) |
| [13] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 1'112 | KNO3 | ( 442 , 40% ) | Henniez | ( 370 , 33% ) | NaSesq | ( 299 , 27% ) |
| [14] | Cu96.4_As3.3_S0.3 | 1'174 | KNO3 | ( 707 , 60% ) | Henniez | ( 278 , 24% ) | NaSesq | ( 189 , 16% ) |
| [15] | Cu75.1_Zn24.9 | 1'177 | Henniez | ( 467 , 40% ) | NaSesq | ( 451 , 38% ) | KNO3 | ( 258 , 22% ) |
| [16] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 1'188 | Henniez | ( 574 , 48% ) | NaSesq | ( 385 , 32% ) | KNO3 | ( 229 , 19% ) |
| [17] | Cu84.4_Sn15_Pb0.6 | 1'225 | KNO3 | ( 724 , 59% ) | NaSesq | ( 327 , 27% ) | Henniez | ( 174 , 14% ) |
| [18] | Cu87_Sn9.4_Si3.6 | 1'259 | NaSesq | ( 524 , 42% ) | KNO3 | ( 448 , 36% ) | Henniez | ( 288 , 23% ) |
| [19] | Cu86_Sn14 | 1'269 | KNO3 | ( 783 , 62% ) | NaSesq | ( 266 , 21% ) | Henniez | ( 220 , 17% ) |
| [20] | Cu88_Zn12 | 1'422 | Henniez | ( 621 , 44% ) | KNO3 | ( 602 , 42% ) | NaSesq | ( 200 , 14% ) |
| [21] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 1'435 | KNO3 | ( 533 , 37% ) | Henniez | ( 468 , 33% ) | NaSesq | ( 434 , 30% ) |
| [22] | Cu89_Zn11 | 1'452 | Henniez | ( 711 , 49% ) | KNO3 | ( 664 , 46% ) | NaSesq | ( 77 , 5% ) |
| [23] | Cu85.7_Sn11_Ni3.3 | 1'483 | KNO3 | ( 751 , 51% ) | Henniez | ( 507 , 34% ) | NaSesq | ( 226 , 15% ) |
| [24] | Cu90_Sn10 | 1'529 | KNO3 | ( 899 , 59% ) | Henniez | ( 522 , 34% ) | NaSesq | ( 107 , 7% ) |
| [25] | Cu66_Zn34 | 1'578 | KNO3 | ( 757 , 48% ) | NaSesq | ( 520 , 33% ) | Henniez | ( 301 , 19% ) |
| [26] | Cu89.5_Al8.5_Ni2 | 1'751 | KNO3 | ( 1'306 , 75% ) | NaSesq | ( 317 , 18% ) | Henniez | ( 127 , 7% ) |
| [27] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'768 | KNO3 | ( 1'509 , 85% ) | NaSesq | ( 169 , 10% ) | Henniez | ( 90 , 5% ) |
| [28] | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3 | 1'812 | KNO3 | ( 832 , 46% ) | Henniez | ( 730 , 40% ) | NaSesq | ( 250 , 14% ) |
| [29] | Cu97.6_Be2_Ni0.3_Fe0.1 | 1'846 | KNO3 | ( 1'129 , 61% ) | Henniez | ( 554 , 30% ) | NaSesq | ( 163 , 9% ) |
| [30] | Cu94.2_Zn5.8 | 1'892 | KNO3 | ( 944 , 50% ) | Henniez | ( 764 , 40% ) | NaSesq | ( 184 , 10% ) |

Fig. 12 : Exemple de liste de propositions de compositions d'un métal inconnu testé en fonction de l'écart de similarité (ou distance cumulée - Distance) calculé par le logiciel « DiscoveryMat ».

L'interface graphique permet de choisir le nombre de tracés visualisables et de les zoomer. La comparaison des tracés entre le matériau inconnu et un matériau de la base de données s'effectue sur un même diagramme (Fig. 13). Chaque solution a sa couleur (verte pour l'eau Henniez®, violette pour le KNO3 et jaune pour le NaSesq) et les 3 tracés du matériau inconnu apparaissent en trait plein alors que ceux du matériau comparé de la base de données en traits pointillés. Les informations complémentaires (décalage en temps, fluctuations des potentiels, présence d'une tache) ne sont pas utilisées dans l'algorithme de comparaison / classification, mais sont indiquées sous forme de cartouches dans les tracés et permettent d'affiner le cas échéant le classement. On peut par ailleurs visualiser l'importance de chacune des solutions dans la classification, et voir laquelle est la plus discriminante.

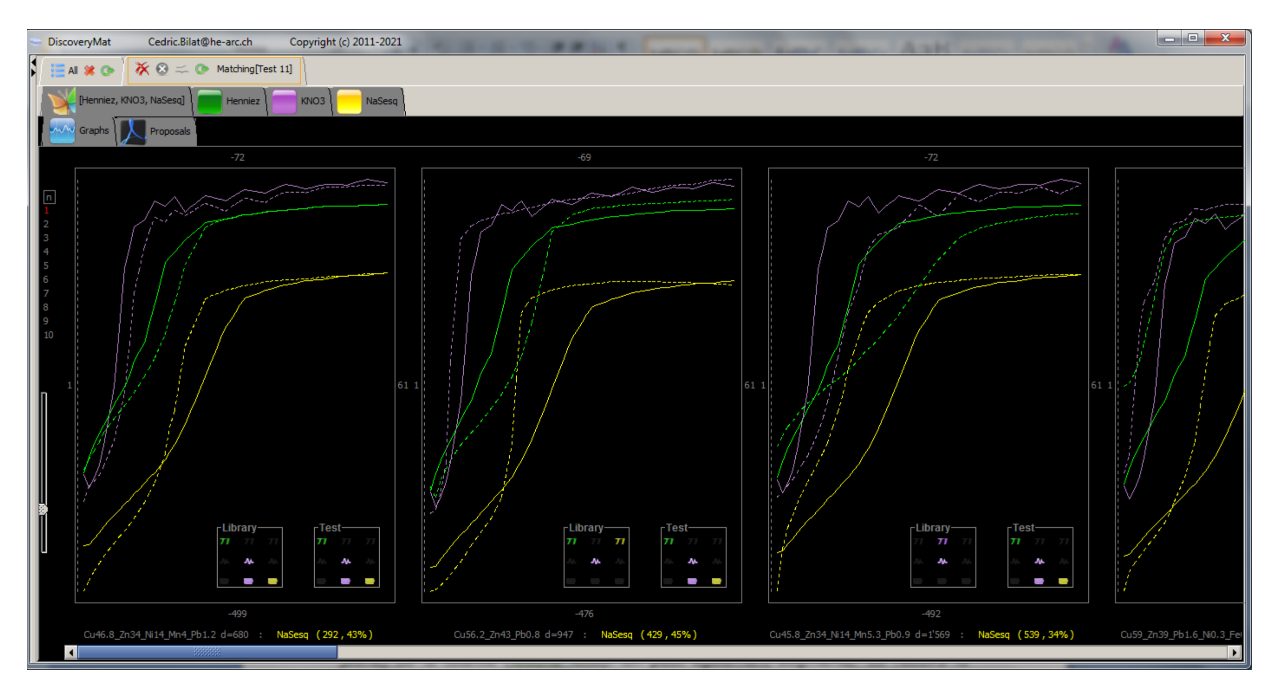



Fig. 13 : Comparaison visuelle des tracés d'un matériau inconnu testé à ceux de quelques matériaux (3 ici) de la base de données retenue. Les cartouches en bas des diagrammes permettent d'affiner davantage la comparaison entre le matériau « Test » et celui de la base de données « Library ».

De nombreuses fonctionnalités ont été ajoutées et sont décrites dans le manuel d'utilisation du logiciel (Annexe 3).

## 2.2. La mise en place du logiciel « DiscoveryMat »

### 2.2.1. Etape 1

Il a fallu tout d'abord installer un serveur web HE Arc (sans VPN) accessible à tous. L'adresse est http://157.26.64.17:8080/bilat-discoveryMat-user/index.html (Fig. 14). On peut aussi indirectement accéder à ce site en passant par http://projets-labinfo.he-arc.ch/projects/09it21/wiki qui est le site de la Division Recherche et Développement de l'Institut des Systèmes d'Information et de Communication de la HE Arc Ingénierie. Le serveur « DiscoveryMat » contient le site utilisateur. La page d'accueil présente le logiciel. Le dossier files comporte le manuel d'utilisation (*User_Guide*), le protocole de collecte et d'interprétation des données (*Measurements_Protocol*) et la liste du matériel requis pour les mesures (*Setup_Hardware*). Ce dossier contient également les fichiers Excel nécessaires à la collecte manuelle des données : *Model file_Data collection* et *Model file_Test measurements*. Le dossier download propose, quant à lui, les différentes possibilités d'installation du logiciel.




Fig. 14 : Serveur web HE Arc du logiciel « DiscoveryMat ».

Dans un deuxième temps on a installé un serveur ftp permettant d'héberger le logiciel « DiscoveryMat » accessible à tous.

Comme l'indique le dossier Download du serveur « DiscoveryMat », il existe 2 possibilités d'utiliser le logiciel :

- via une application Desktop (installation définitive sur le disque dur),
- via une application web.

Le logiciel « DiscoveryMat » a été créé pour être un produit bon marché. S'il est utilisable sous Windows, il l'est également sous Linux (gratuit). Dans les deux cas il est disponible en version 32 ou 64 bits. Pour l'installation de l'application Desktop, on peut choisir entre un setup complet, un launcher plus léger ou une archive à gérer soit même. Sous linux on offre en plus des packages .rpm, .deb avec gestion automatique des dépendances.

Les drivers du METRIX peuvent être installés sous 4 formats différents (Windows 32/64 bits et Linux 32/64 bits).

Une fois le logiciel installé la base de données actuellement disponible (Library) comme des fichiers Test (ceux mentionnés dans la section 2.1.2.b) sont accessibles à partir du dossier C:\Users\Public\DiscoveryMat.

### 2.2.2. Etape 2

Toute nouvelle version du logiciel est annoncée à l'opérateur au moment de l'ouverture du logiciel. Il peut choisir de télécharger la nouvelle version ou non. Le téléchargement est automatique.

Dans les deux cas d'utilisation du logiciel mentionnés ci-dessus, une première connection web est nécessaire. Ensuite une mise à jour automatique vers une nouvelle version ne sera proposée que si le PC est connecté au web.

#### 2.2.3. Etape 3

Un site développeur a été créé en zone VPN (non accessible à tous). Ce site contient les infos nécessaires à tout informaticien voulant reprendre le logiciel dans son état actuel pour éventuellement le modifier et l'améliorer. La documentation liée au site est constamment remise à jour.

### 2.3. La question du Cloud computing

Le logiciel a été créé pour utiliser le cloud computing (stockage de données sur des serveurs distants accessibles à tous) mais cette tâche n'a pas pu être menée pour les raisons suivantes :

- budgétaire (sous-estimation du temps de travail pour l'interfaçage du multimètre METRIX et pour l'amélioration de l'interface graphique de « DiscoveryMat »),
- gestionnaire (risque de corruption de la base de données par d'autres utilisateurs si l'accès aux données est totalement libre).

Le logiciel a cependant été conçu pour utiliser cette option. Son IHM comporte un bouton « Cloud ». On a alors deux options :

- Import : importation en local des données existantes dans le cloud,
- Upload (Synchr) : enrichissement de la base de données stockée sur le cloud. C'est là que les droits d'accès doivent être contrôlés. Il serait dangereux qu'un opérateur puisse enrichir maladroitement la cloud-base de données avec des données fausses, et ainsi perturber les classifications des autres opérateurs. Un responsable est ici nécessaire pour valider les données, avant l'insertion dans la cloud-base de données.
-

## 3. Application du nouvel outil d'analyse à la collection du Musée International d'Horlogerie (MIH) de La Chaux-de-Fonds

En parallèle de l'optimisation de l'outil d'analyse CLAMTEC par le développement du logiciel « DiscoveryMat », notre attention a porté sur son application en conditions réelles au sein d'une institution muséale. Le Musée International d'Horlogerie (MIH) de La Chaux-de-Fonds s'est imposé à nous du fait de la proximité géographique du lieu, de la grande variété des collections se prêtant à l'utilisation de l'outil d'analyse et de l'existence d'un centre de restauration qui pouvait nous accueillir tout au long du développement de l'outil.

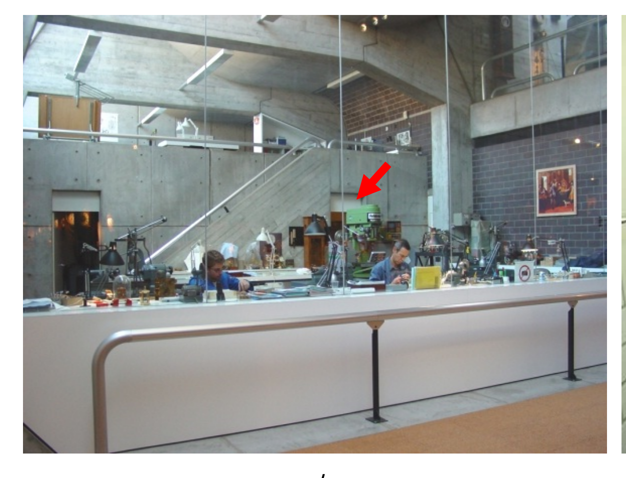
### 3.1. Présentation du MIH et organisation du partenariat

Le musée a été créé en 1974 à La Chaux-de-Fonds et est le plus fréquenté du haut du canton de Neuchâtel. Il s'organise autour de trois départements : la présentation des collections (plus de 3000 objets exposés – Fig. 15, le double dans les réserves), la documentation et la restauration des pièces de la collection (mais également de pièces extérieures à la collection). En 1989, la création en son sein de l'Institut L'Homme et le Temps, développant des recherches dans le domaine de l'histoire de l'horlogerie, a permis de renforcer son rôle scientifique (http://www.mih.ch, consulté le 15 avril 2012).



Fig. 15 : Vue d'un des espaces d'exposition du MIH (cliché http://www.ne.ch/neat/site/jsp/album/album_zoom.jsp?imgIndex=8&pgIndex=7, consulté le 15 avril 2012).

Comme indiqué plus haut la présence au sein du MIH d'un centre de restauration, et surtout d'un petit laboratoire de chimie, nous a permis d'installer notre instrumentation pendant la durée du projet. Aussi nous travaillions quasiment dans les mêmes conditions qu'à la HE Arc CR (Fig. 16). Cette proximité avec les restaurateurs mais également les conservateurs du MIH s'est révélée être importante pour nous car elle nous a permis de régulièrement sensibiliser nos collègues à nos travaux.





a/ b/

Fig. 16 : Vue du centre de restauration du MIH avec sa vitrine donnant sur les salles d'exposition (a/). Le laboratoire de chimie est indiqué par une flèche (cliché http://ceroart.revues.org/1473, consulté le 15 avril 2012). A. Jaggi et G. Rapp de la HE Arc CR travaillant dans le laboratoire de chimie (b/).

Les règles de fonctionnement du MIH se sont naturellement imposées à nous. Le partenariat entre l'équipe HE Arc CR et les responsables du MIH était quasi quotidien, de manière évidente lorsque nous avons dû sélectionner avec eux un ensemble représentatif des objets de la collection mais aussi lorsqu'il fallait démonter certains éléments des objets retenus.

L'implication de l'équipe HE Arc CR n'était pas quotidienne mais s'est étalée sur 6 mois. De plus, nous n'étions pas tous spécialistes des objets techniques, scientifiques et horlogers. Guillaume Rapp, diplômé de la HE Arc CR - spécialité objets techniques scientifiques et horlogers, était le seul d'entre nous à avoir travaillé par le passé dans le monde horloger. Anouk Jaggi, diplômée de la HKB - spécialité peinture, découvrait non seulement l'outil d'analyse CLAMTEC, contrairement à G. Rapp, mais aussi un domaine qui n'était pas le sien.

Au final nous avons organisé notre travail afin de mener à bien nos différentes tâches tout en bénéficiant au mieux du soutien de nos collègues du MIH.

### 3.2. Le choix des objets étudiés

Ce choix a été fait en collaboration avec Jean-Michel Piguet, conservateur adjoint au MIH et responsable des collections. Une première visite sur place faite par l'équipe HE Arc CR a permis d'apprécier la variété des objets de la collection permanente et de discuter des questions technologiques et historiques posées par certains matériaux ou objets : variété des matériaux selon les époques, optimisation de la composition des matériaux du XVIe au XXe siècles, homogénéité des matériaux au sein d'un même objet (Fig. 17). En fait très peu d'analyses des matériaux base cuivre ont été réalisées sur les objets de la collection et M. Piguet souhaitait que notre campagne d'analyse serve la meilleure connaissance des matériaux des objets de la collection.

Suite à cette première visite, A. Jaggi et G. Rapp se sont rendus de nouvelles fois au MIH pour sélectionner quelques objets représentatifs de la collection et répondant à des questions technologiques et historiques soulevées par le responsable des collections. Une centaine d'objets ont retenu notre attention que nous avons regroupés en cinq grands groupes correspondant à une plus ou moins grande facilité d'accès ou de démontage et donc à un ordre de priorité d'analyse :

- I : éléments / objets isolés ou démontés facilement accessibles, à analyser en premier,
- II : éléments / objets démontables principalement des réserves, à analyser en second,
- III : éléments / objets démontables principalement des salles d'exposition, à analyser en troisième,
- IV : éléments / objets non démontables des réserves ou salles d'exposition, à analyser en quatrième,
- V : éléments / objets non démontables, non transportables, à analyser en dernier.




Fig. 17 : Visite des collections du MIH par l'équipe de la HE Arc CR accompagnée de M. Piguet.

La figure 18 montre quelques uns de ces objets ou éléments d'objets représentatifs de la collection du MIH : roues de mécanisme, décors et timbres d'horloges, outils de l'industrie horlogère.






a/ b/ c/ d/

Fig. 18 : Quelques uns des objets ou éléments d'objets de la collection du MIH retenus dans le cadre du projet CLAMTEC.

Des problématiques plus spécifiques ont été amenées par M. Piguet comme celle posée par les éléments de l'horloge Renaissance à indication astronomique (XVIIIe siècle) qui a priori ne sont pas tous authentiques (Fig. 19). L'identification de la nature des alliages par l'outil CLAMTEC doit, dans ce cas, apporter un indice supplémentaire pour valider ou non l'existence d'éléments non originels sur cet objet.





Fig. 19 : L'horloge Renaissance à indication astronomique (XVIIIe siècle) de la collection du MIH.

Le tableau 2 rassemble les 47 pièces (sur les 100 sélectionnées initialement) qui ont pu être étudiées dans le cadre de ce projet en fonction de leur datation. Ce dernier aspect est important pour le MIH car il permet d'étudier l'évolution des matériaux dans le temps. Comme on peut le voir, les objets ou éléments d'objets retenus sont répartis sur une période allant du XVIe siècle au XXe siècle mais une grande partie date du XVIIIe siècle.

| | XVI | XVII | XVIII | XIX | XX |
|---|---|---|---|---|---|
| **Platine ou plaque** | 134 (III) | | 107(II), 113(III) | 158-162(II) | 141-142(II), 165(I) |
| **Mouvement** | | | 112(III) | | 164 (I) |
| **Roue** | | | 108(II) | 104(V) | |
| **Aiguille** | | | 117(III) | | 102(II) |
| **Timbre** | 135(III) | | 118(III) | | |
| **Palier** | | 103(V) | | | 110(III) |
| **Pied** | | | | | 166(I) |
| **Eléments de décor** | | | 116(III) | 124(III), 168d(I) | 167(I), 168b-c(I) |
| **Manivelle** | | | | 105-106(III) | |
| **Main** | | | 109 (II) | 143(III) | |
| **Lunette** | | | | | 168a(I) |
| **Médaillons** | | | 114(III) | | |
| **Pièces d'outils, divers** | | | 125(III) | 126 (III), 128-129(III) | 139(I) et 140(IV) |

Tab. 2 : Eléments d'objets et objets de la collection du MIH retenus pour le projet CLAMTEC et répartis selon leur datation. Sont indiqués les n° donnés par nous-mêmes aux éléments / objets et leur appartenance aux groupes I à V.

### 3.3. Organisation du travail de l'équipe de la HE Arc CR et évolution au cours du projet

Suite au déménagement, en septembre 2011, de la HE Arc CR de la Chaux-de-Fonds à Neuchâtel, tout déplacement de matériel et de produits chimiques était rendu difficile. Même si l'instrumentation utilisée est portable, nous avons décidé de la laisser sur place afin de ne transporter que les solutions employées par l'outil de mesure, renouvelées lors de chacune de nos missions au MIH et préparées à Neuchâtel. Cela nous permettait d'être immédiatement opérationnel et de limiter le temps de l'installation de l'outil de mesure. La vérification des électrodes de référence, la mise en place de celles-ci dans les rallonges et l'attente de la stabilité du système ER / rallonge requérait toutefois une bonne heure de travail.

Comme indiqué précédemment, seuls G. Rapp et le chef de projet (moi-même) maîtrisaient l'outil d'analyse du fait de notre implication dans le projet SPAMT-Test. Aussi les premières missions au MIH ont consisté à former A. Jaggi à la mesure des potentiels de corrosion afin qu'elle puisse effectuer cette tâche le plus indépendamment possible. Ne disposant pas immédiatement du logiciel « DiscoveryMat » dans sa globalité car seul l'outil de comparaison / classification des données développé en premier était alors disponible, nous avons décidé, pour ne pas compliquer la tâche des CRs travaillant sur site, de travailler selon le protocole mis en place dans le projet SPAMT-Test (Degrigny 2009) : la collecte des données était effectuée par A. Jaggi et G. Rapp qui transmettaient ensuite les données au chef du projet qui les collectait et les interprétait.

Cette répartition des tâches, favorisant a priori l'efficacité de notre travail, s'est révélée délicate au cours du développement du logiciel « DiscoveryMat », en particulier au niveau du travail d'enregistrement des données. En effet les tableaux Excel de collecte de données transmis par les opérateurs ne se présentent pas de la même façon en mode manuel et automatique. Le nombre de points de mesure est différent (60 pour le mode manuel et 900 pour le mode automatique) et les tableaux Excel devant être modifiés pour pouvoir être exploités par le logiciel « DiscoveryMat » (voir section 2.1.3.a), cela a multiplié le nombre de formats d'enregistrement.

Cet inconvénient s'est néanmoins transformé en avantage car nous avons dû développer des protocoles de mesure de données manuelles et automatiques, toutes deux exploitables par le logiciel « DiscoveryMat ».

Les CRs travaillant sur site ont dû se familiariser très vite à l'outil de collecte automatique des données lorsque celui-ci a été disponible. Malgré la possibilité, pour eux, de maîtriser totalement l'ensemble du logiciel « DiscoveryMat » (outils de collecte des données et d'interprétation de ces mêmes données), nous avons poursuivi la répartition des tâches défini précédemment, avec comme conséquence une expérience limitée des CRs dans l'exploitation des données.

Le changement du mode d'acquisition des données a conduit à des conditions de travail sensiblement différentes. En mode manuel, l'attention des opérateurs est permanente car ils doivent entrer les données lues sur des tableaux Excel (Fig. 20a). Cette attention est particulièrement marquée lorsque les fluctuations du potentiel obligent les opérateurs à choisir parmi les valeurs lues, celle qui leur paraît être représentative des 15s écoulées entre deux mesures. Le multimètre utilisé n'a, par contre, pas besoin d'être interfacé. Il suffit qu'il ait une forte impédance (10 MΩ). Le passage en mode automatique libère l'opérateur et lui permet d'apprécier, grâce à une prise de mesure toutes les secondes, le caractère stable ou instable d'un tracé. Par contre il doit utiliser le multimètre METRIX M3282 interfacé et piloté par le logiciel « DiscoveryMat » (Fig. 20b).



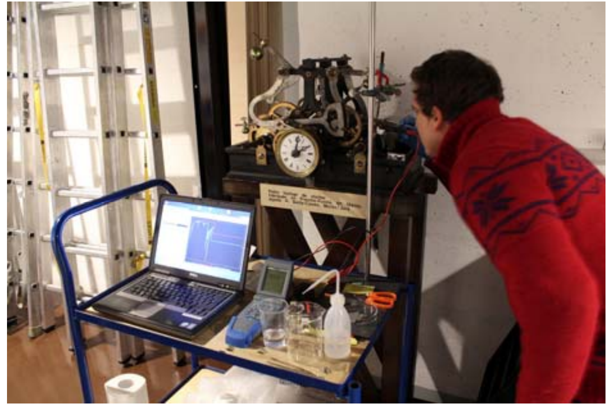


a/ b/

Fig. 20: Modifications des conditions des mesures au cours du projet CLAMTEC : collecte manuelle des données (a/) et automatique (b/).

Du fait que la majorité des éléments d'objets considérés étaient démontables, les mesures ont en grande partie été réalisées dans le laboratoire de chimie du centre de restauration. Certains éléments ne pouvant être démontés, les mesures ont été menées dans les salles d'exposition ou dans les réserves du MIH et en mode automatique pour se placer au plus près des conditions réelles d'analyse (Fig. 21). Il est à noter que l'utilisation de l'outil CLAMTEC dans ces cas de figure s'est révélée être tout à fait judicieuse car les faibles dimensions des pièces étudiées et l'encombrement général des objets ne permettaient pas d'approcher la sonde du spectromètre de fluorescence X portable suffisamment près pour obtenir une analyse optimale.





a/ b/

Fig. 21: Prises de mesure automatiques dans les salles d'exposition du MIH (a/) ou dans les réserves (b/).

## 3.4. Méthodologie suivie pour les prises de mesure et leur interprétation

Les conditions de notre installation au MIH et l'organisation du travail d'équipe étant précisées, dans la suite nous présentons notre méthodologie de prises de mesure et d'interprétation des données obtenues.

### 3.4.1. Démontage des éléments et préparation des surfaces des matériaux étudiés

Une grande partie des éléments d'objets sélectionnés étant prélevés sur des d'objets exposés (Fig. 22) ou stockés dans les réserves, ceux-ci ont dû, lorsque c'était possible, être acheminés jusqu'au centre de restauration. Lorsque le démontage de l'élément était requis, cette tâche était soit menée par les restaurateurs du MIH pour des objets complexes (Fig. 23), soit par G. Rapp dans le cas d'assemblages facilement désolidarisables (Fig. 24). La figure 21 montre les deux éléments d'objets analysés in-situ, sans démontage.



Fig. 22: Prélèvement d'un objet dans les salles d'exposition.



Fig. 23 : Démontage d'un élément de mouvement par Daniel Curtit, restaurateur du MIH.



Fig. 24: Démontage d'une manivelle d'une machine à arrondir conservée en réserve par G. Rapp.

Le fait de travailler sur des objets de collection nous a amenés à limiter la zone de mesure au minimum. Les surfaces étudiées étaient d'abord dégraissées puis polies sous un jet d'eau sauf dans le cas des mouvements où le démontage partiel d'un seul élément nous a obligés à mouiller le papier de polissage appliqué localement et à rincer immédiatement après avec un chiffon (Fig. 25). Toute manipulation était menée avec des gants.





Fig. 25: Opérations de dégraissage et de polissage local hors jet d'eau à l'aide d'un papier enroulé autour d'une pince.

### 3.4.2. Le protocole de collecte des données

Le système de mesure est décrit dans l'annexe 2 alors que le protocole de collecte de données est détaillé dans l'annexe 4. Dans la suite nous présentons quelques aspects peu développés dans ces documents et pourtant d'importance pour assurer l'efficacité des mesures.

#### *a. Vérification du fonctionnement du système de mesure*

Le système de mesure doit être préalablement validé sur un coupon de cuivre testé avec la solution considérée pendant une durée de 5min. (blanc). Des blancs ont été réalisés systématiquement avant toute mesure effectuée au MIH. Le tableau 3 donne les ordres de grandeur des potentiels normalement lus au démarrage et après 5min. de suivi. L'ensemble des tracés dans les 3 solutions sont rassemblés dans l'annexe 5 et montrent que parfois les valeurs obtenues sortent des intervalles habituels. L'opérateur doit alors reproduire le tracé jusqu'à ce que les valeurs lues entrent dans ces intervalles. Si le problème persiste on peut être amené à démonter le système électrode de référence / rallonge pour rincer la rallonge et la remplir avec une nouvelle solution. Le tracé en milieu NaSesq est le plus reproductible et celui en milieu KNO3 l'est le moins. Ces comportements n'ont pu qu'être constatés dans le cadre du projet. La question de la pollution du fritté de la rallonge a été avancée comme explication. Désormais nous veillons à toujours utiliser la même rallonge avec la même solution.

| Solutions | Potentiels initial mV/ par rapport à l'ER Ag/AgCl (0.2V/ENH) | Potentiels après 5min. mV/ Ag/AgCl |
|---|---|---|
| Eau Henniez® | -70 à -30 | -10 à +10 (avec quelques écarts) |
| KNO3 1% (w/v) | -80 à -10 | +30 à + 50 (avec de nombreux écarts) |
| Sesquicarbonate de sodium (NaSesq) 0.44NaHC+0.21Na2Cg/100mL | -170 à -130 | -85 à -75 (avec quelques écarts) |

Tab.3 : Intervalles habituels de potentiels au démarrage et à la fin du suivi sur cuivre (blanc) dans les trois solutions considérées.

#### *b. Positionnement des éléments d'objets étudiés*

Les éléments étudiés étant de forme complexe, peu ont pu être simplement positionnés entre les mors de l'étau de fixation utilisé dans le cadre du projet SPAMT-Test. La plupart ont en fait bénéficié d'un montage particulier comme le montre la figure 26. Des statifs et des noix de serrage sont employés pour maintenir l'élément d'objet ou l'objet dans une position fixe. L'électrode de référence (ER) est positionnée avec un porte-électrode à bras flexible afin d'amener le fritté de la rallonge au plus près de la surface du métal étudié.

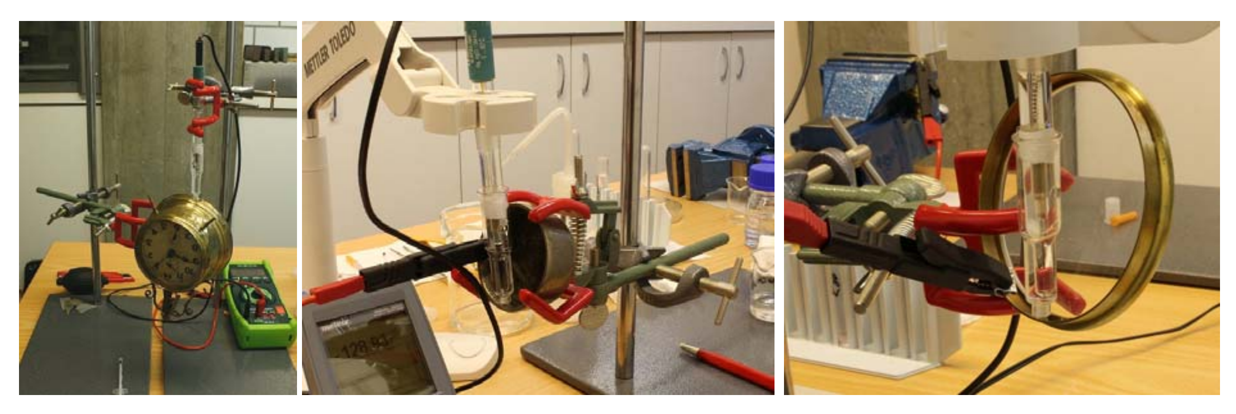



Fig. 26 : Montages spécifiques des éléments analysés et du système ER / rallonge.

*c. Organisation des prises de mesure*

Les prises de mesure ne sont pas réalisées élément par élément avec les trois solutions considérées du fait de la perte de temps occasionnée. Comme nous disposons de 3h de travail lorsque la solution dans la rallonge est renouvelée (voir annexe 4), plusieurs séries de mesure (au moins 2 de 5min. et 1 de 15min. par élément si les résultats sont reproductibles) ont été effectuées à la suite sur plusieurs matériaux. Ainsi trois demi-journées sont souvent nécessaires à l'obtention des ensembles de trois tracés pour les trois solutions requis pour l'interprétation des résultats.

### 3.4.3. Le protocole d'interprétation des données

L'interprétation des données s'est faite dès leur envoi par les opérateurs travaillant sur site au chef du projet, afin de détecter toute incohérence et prévoir, si nécessaire, de reproduire certains tracés douteux.

Le travail d'interprétation requiert au préalable le diagnostic mené par l'opérateur sur le matériau étudié. Les données sont ensuite exploitées par le logiciel « DiscoveryMat » comme indiqué dans les annexes 3 et 4. Nous verrons par la suite que dans la majorité des cas les propositions de composition faites par l'outil CLAMTEC sont plus précises que celles déduites du diagnostic préalable et sont assez proches des compositions effectives des matériaux étudiés (obtenues avec le spectromètre de fluorescence X portable). Dans certains cas malheureusement les résultats sont apparus erronés au vu des analyses en fluo X effectuées sur les matériaux. L'étude d'un matériau non répertorié dans la base de données peut expliquer ces difficultés d'interprétation mais l'application de l'outil à des objets historiques a montré que la présence de porosités dans les pièces de fonte, l'usinage spécifique effectué ou la grande hétérogénéité de la composition des pièces peuvent conduire à des données inexploitables. Notons enfin que l'outil CLAMTEC analyse la surface des matériaux alors que la fluo X permet d'analyser des éléments jusqu'à 10μm de profondeur.

## 3.5. Les résultats de la campagne d'analyse par l'outil CLAMTEC

Sur la centaine d'éléments sélectionnés à l'origine, nous n'avons pu étudier que 47 éléments d'objets ou objets. Plusieurs raisons à cela déjà évoquées précédemment : la nécessité de passer du temps à la maîtrise de l'outil de mesure en modes manuel puis automatique mais aussi la difficulté d'interprétation de certaines données qui nous ont obligés à reproduire certains tracés.

Du fait des retards pris dans les mesures, le chef de projet a à plusieurs reprises modifié l'agenda prévu pour couvrir l'ensemble des problématiques posées par les différents groupes de matériaux sélectionnés (de I à V).

### 3.5.1. Le tableau récapitulatif

Le tableau suivant (Tab. 4) rassemble par groupe d'objets et éléments d'objets sélectionnés un certain nombre de données nous permettant de faire des propositions de compositions pour chacun des 47 objets ou éléments d'objets. Ces données sont réparties sur 2 pages en trois sections.

La 1$^{ère}$ section résume pour chaque élément d'objet ou objet et dans 9 colonnes les données acquises:

- Colonne 1 : cliché de l'objet ou de l'élément d'objet dans son contexte de conservation,
- Colonne 2 : n° CLAMTEC,
- Colonne 3 : désignation et dimensions de l'objet ou de l'élément d'objet (L : longueur, l : largeur, H : hauteur, ∅ : diamètre et e : épaisseur),
- Colonne 4 : n° d'inventaire MIH (s/n : n° d'inventaire non connu),
- Colonne 5 : lieu de conservation dans la collection,





- Colonne 6 : clichés de la localisation de la surface polie et du point de mesure,
- Colonne 7 : matériau présumé (nature du matériau déduite du diagnostic),
- Colonne 8 : fabrication (procédé d'élaboration déduit du diagnostic),
- Colonne 9 : hypothèse de composition faite par l'outil CLAMTEC avec le niveau de correspondance donné par le logiciel « DiscoveryMat ».

La plus ou moins bonne correspondance (matching) entre un matériau de composition inconnue et un matériau de la base de données SPAMT-Test est donnée à titre indicatif par un intervalle d'écart de similarité (distance cumulée - Distance) arbitraire valable seulement dans le cas présent (l'enrichissement de la base de données devrait modifier ces intervalles) :

- bon matching : $250<d<450$,
- assez bon matching : $450<d<700$,
- matching médiocre : $700<d<900$,
- assez mauvais matching : $900<d<1100$,
- mauvais matching : $1100<d<1400$,
- très mauvais matching : $d>1400$.

Lorsque plusieurs propositions de composition sont données, la meilleure option est soulignée.

La 2$^{\text{ème}}$ section comporte la liste des 10 premières compositions les plus probables proposées par le logiciel « DiscoveryMat » et les commentaires associés.

La 3$^{\text{ème}}$ section permet de visualiser les graphes comparatifs (matériau étudié / matériau de la base de données) correspondant aux propositions les plus pertinentes.

Si on prend le premier élément d'objet étudié dans le tableau 4 (n°139, ébauche de balancier), le diagnostic effectué par le CR semble indiquer qu'il s'agit d'un laiton d'usinage (conc. Zn : 40-50% en masse avec un peu de plomb). L'outil CLAMTEC précise la concentration du Zn qui serait de 35% (en masse) et celle du plomb qui est a priori autour de 2% (en masse). Les écarts de similarité des deux propositions les plus plausibles correspondant à une assez bonne correspondance, on peut penser que les compositions proposées (en fait quasi identiques sauf la présence d'étain dans l'un des cas) sont proches de la composition réelle du matériau. L'observation des tracés comparatifs et des informations complémentaires indiquées dans les cartouches des diagrammes nous fait néanmoins choisir la composition CuZn35Pb1.6Si donnant, a priori, la meilleure correspondance.

Le diagnostic du pont du rochet du mouvement Jaquet-Droz (n°108, p64) indique qu'il s'agirait d'un laiton à l'étain. L'outil CLAMTEC donne pour cet élément des écarts de similarité très élevés (la première proposition de composition a une distance cumulée supérieure à 1000). Dans ce cas, l'observation des graphes comparatifs est indispensable et on en conclue que les 4$^{\text{ème}}$ et 6$^{\text{ème}}$ propositions faites par l'outil à partir de la base de données SPAMT-Test sont les plus proches de notre matériau de composition inconnue. Les tracés de notre matériau étant malgré tout très distants de ceux des deux propositions sélectionnées, la correspondance (matching) est très mauvaise. La composition CuZn36PbNiFe serait peut-être la plus proche. Il apparaît ici que la base de données ne possède pas un matériau de composition suffisamment proche de celle de notre matériau inconnu pour obtenir une meilleure correspondance que celle proposée.

Une lecture trop hâtive du tableau 4 peut nous laisser penser que les résultats d'analyse obtenus avec l'outil CLAMTEC sont assez médiocres puisque les propositions de composition correspondent souvent à un matching médiocre à mauvais. Il n'en est rien d'autant plus que la qualité de la correspondance (bonne, médiocre ou mauvaise) est rappelons le arbitraire. Les mauvaises correspondances observées sont plutôt dues au caractère incomplet de la base de données SPAMT-Test, dans laquelle les matériaux représentatifs des objets horlogers historiques sont très mal représentés.

Tab. 4 : Propositions de compositions des éléments d'objets ou objets analysés avec l'outil CLAMTEC

## Groupe I

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **139** | **Ebauche de balancier. Couronne jaune ext.** XXe s. ∅min25mm ∅max40mm | s/n | Salle d'exposition | Sur la première couronne jaune | Laiton d'usinage (CuZn35-40Pb). | Surmoulage par coulée sur une barre d'acier. Découpe, limage grossier. | CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl **(bon matching)** ou CuZn35Pb1.6Si **(assez bon matching)**. |

DiscoveryMat Cedric.Bilat@he-arc.ch Copyright (c) 2011-2021

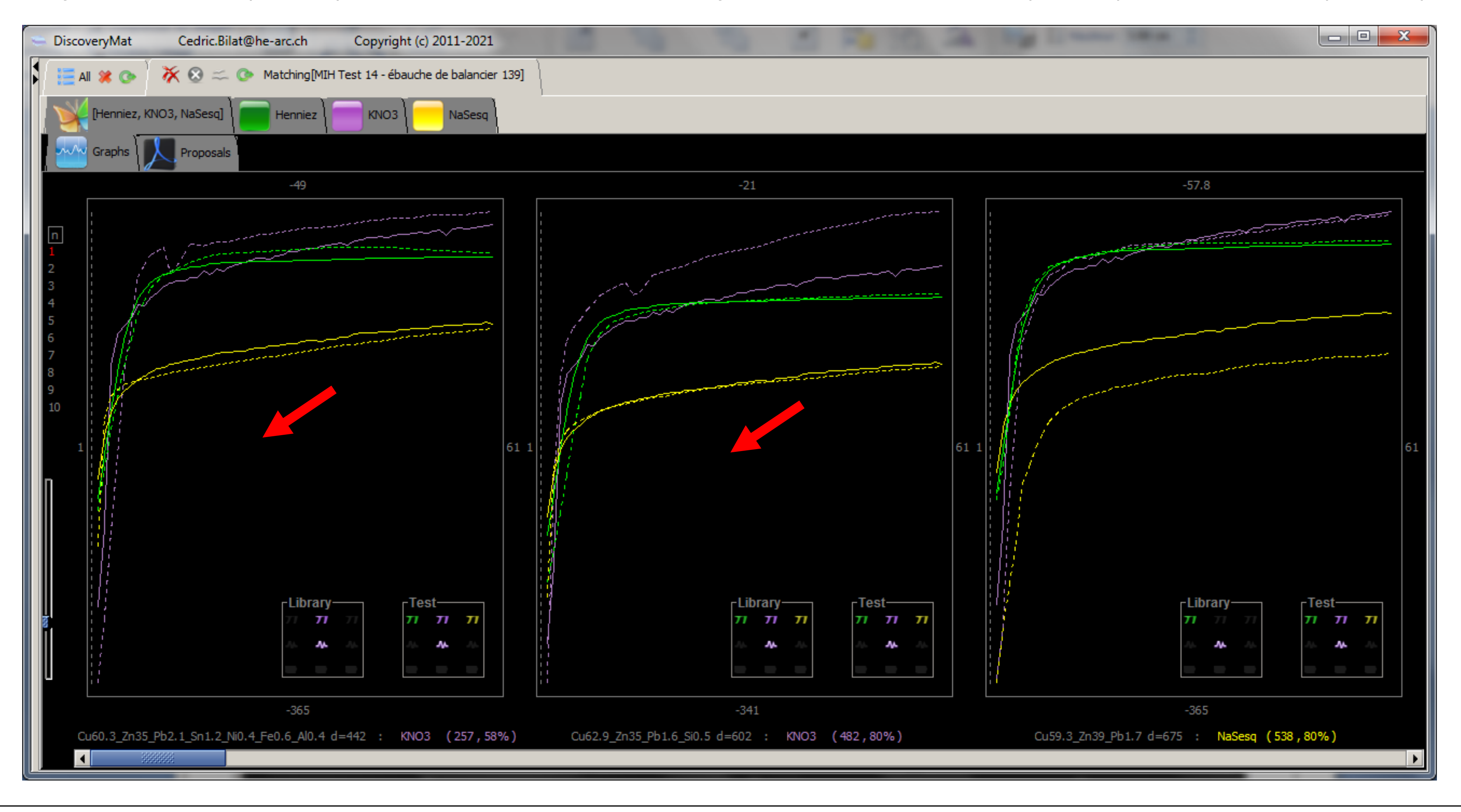
Matching[MIH Test 14 - ébauche de balancier 139]

[Henniez, KNO3, NaSesq] Henniez KNO3 NaSesq

Graphs Proposals

| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 442 | KNO3 | ( 257 , 58% ) | Henniez | ( 100 , 23% ) | NaSesq | ( 84 , 19% ) |
| [2] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 602 | KNO3 | ( 482 , 80% ) | Henniez | ( 84 , 14% ) | NaSesq | ( 36 , 6% ) |
| [3] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 675 | NaSesq | ( 538 , 80% ) | KNO3 | ( 103 , 15% ) | Henniez | ( 34 , 5% ) |
| [4] | Cu75.1_Zn24.9 | 883 | KNO3 | ( 429 , 49% ) | Henniez | ( 308 , 35% ) | NaSesq | ( 147 , 17% ) |
| [5] | Cu65_Zn27_Ni8 | 893 | KNO3 | ( 403 , 45% ) | Henniez | ( 290 , 33% ) | NaSesq | ( 199 , 22% ) |
| [6] | Cu66_Zn34 | 902 | KNO3 | ( 516 , 57% ) | Henniez | ( 217 , 24% ) | NaSesq | ( 169 , 19% ) |
| [7] | Cu72_Zn28 | 935 | KNO3 | ( 658 , 70% ) | Henniez | ( 231 , 25% ) | NaSesq | ( 46 , 5% ) |
| [8] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 944 | NaSesq | ( 541 , 57% ) | Henniez | ( 307 , 33% ) | KNO3 | ( 97 , 10% ) |
| [9] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'003 | NaSesq | ( 497 , 49% ) | KNO3 | ( 266 , 27% ) | Henniez | ( 241 , 24% ) |
| [10] | Cu70_Zn30 | 1'037 | KNO3 | ( 677 , 65% ) | Henniez | ( 230 , 22% ) | NaSesq | ( 130 , 13% ) |

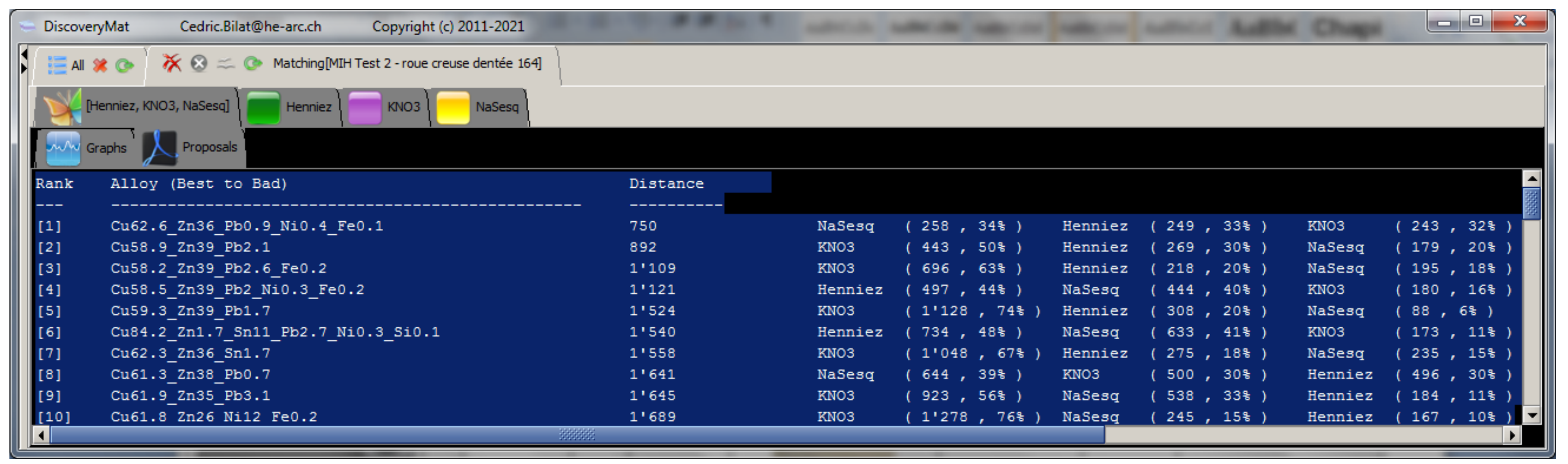
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. Les autres propositions sont d'autres laitons au plomb (scores 2 et 3), des laitons (scores 4, 6 et 7, 10), un cupro-nickel (score 5), un maillechort (score 8) et un laiton à l'étain (score 9) peu probables pour les trois derniers. On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. A noter que les caractéristiques des tracés de notre matériau sont les mêmes que celles des tracés de CuZn35Pb1.6Si. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (1$^{er}$ score) et **CuZn35Pb1.6Si** (2$^{ème}$ score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **164** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 - **Roue dentée** ∅43mm e2mm | s/n | Réserve | Sur la face, entre les trous | Laiton d'usinage (CuZn35-40Pb). | Usinage (découpe par étampage, fraisage de denture). | CuZn36Pb0.9NiFe **(matching médiocre)**. |

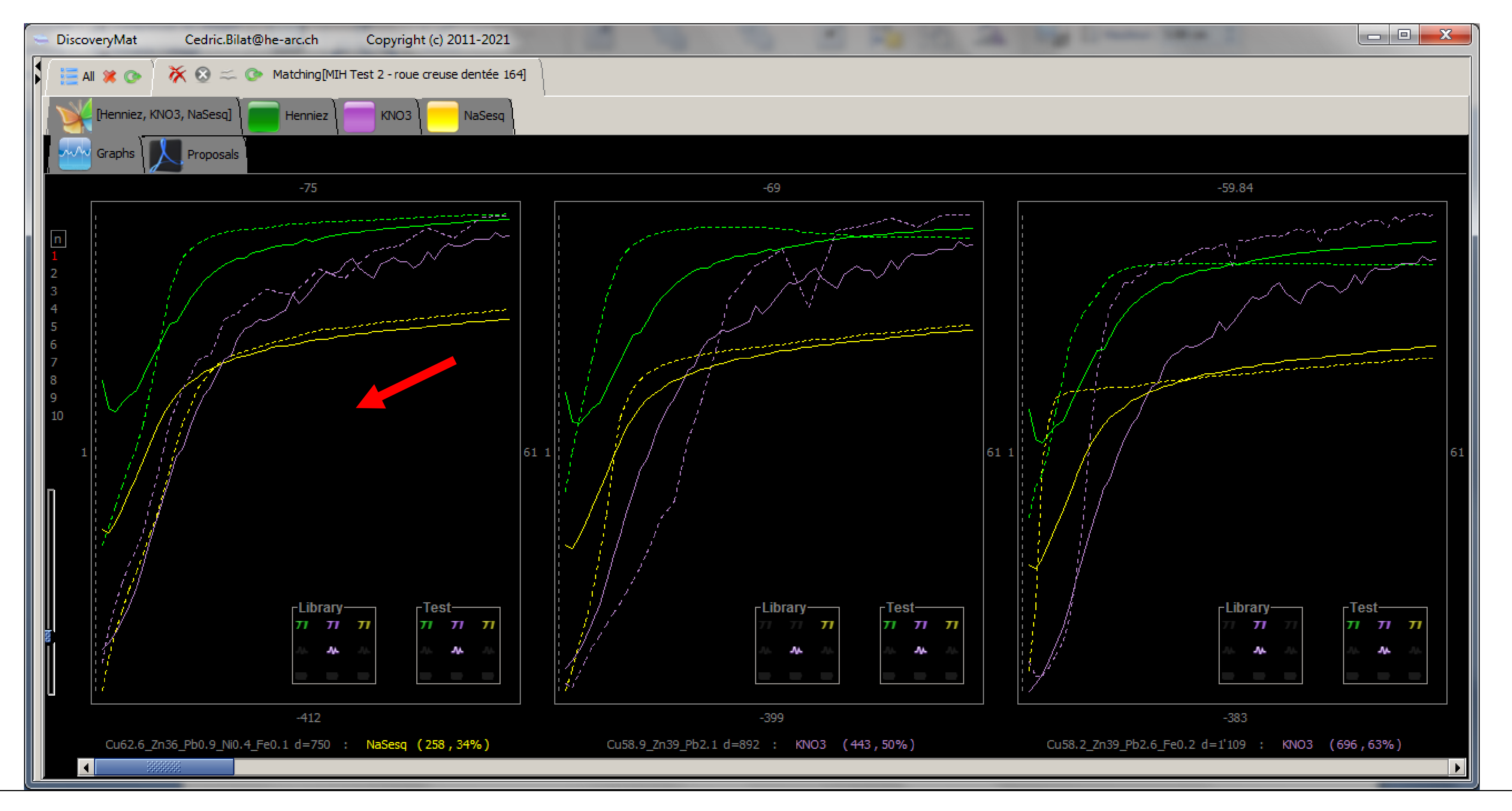



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 750 | NaSesq | ( 258 , 34% ) | Henniez | ( 249 , 33% ) | KNO3 | ( 243 , 32% ) |
| [2] | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | 892 | KNO3 | ( 443 , 50% ) | Henniez | ( 269 , 30% ) | NaSesq | ( 179 , 20% ) |
| [3] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 1'109 | KNO3 | ( 696 , 63% ) | Henniez | ( 218 , 20% ) | NaSesq | ( 195 , 18% ) |
| [4] | Cu58.5_Zn39_Pb2_Ni0.3_Fe0.2 | 1'121 | Henniez | ( 497 , 44% ) | NaSesq | ( 444 , 40% ) | KNO3 | ( 180 , 16% ) |
| [5] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 1'524 | KNO3 | ( 1'128 , 74% ) | Henniez | ( 308 , 20% ) | NaSesq | ( 88 , 6% ) |
| [6] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 1'540 | Henniez | ( 734 , 48% ) | NaSesq | ( 633 , 41% ) | KNO3 | ( 173 , 11% ) |
| [7] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 1'558 | KNO3 | ( 1'048 , 67% ) | Henniez | ( 275 , 18% ) | NaSesq | ( 235 , 15% ) |
| [8] | Cu61.3_Zn38_Pb0.7 | 1'641 | NaSesq | ( 644 , 39% ) | KNO3 | ( 500 , 30% ) | Henniez | ( 496 , 30% ) |
| [9] | Cu61.9_Zn35_Pb3.1 | 1'645 | KNO3 | ( 923 , 56% ) | NaSesq | ( 538 , 33% ) | Henniez | ( 184 , 11% ) |
| [10] | Cu61.8 Zn26 Ni12 Fe0.2 | 1'689 | KNO3 | ( 1'278 , 76% ) | NaSesq | ( 245 , 15% ) | Henniez | ( 167 , 10% ) |





L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait : Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1. A part un maillechort peu probable (score 10), on trouve d'autres laitons au plomb avec plus ou moins de plomb (scores 2 à 5 et 8- 9) et des laitons à l'étain (scores 6 et 7). Les fortes fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont caractéristiques de la présence d'inclusions dans le matériau, certainement du plomb. A noter que les caractéristiques des tracés de notre matériau sont les mêmes que celles des tracés du matériau proposé en premier choix. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn36Pb0.9Ni0.4Fe0.1** (1er score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **164a** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 **-** **Roue dentée** ∅39mm e1.5mm | s/n | Réserve | Sur la face, bordure extérieure | Laiton d'usinage (CuZn35-40Pb). | Usinage (découpe par étampage, fraisage de denture). | CuZn36Pb0.9NiFe **(mauvais matching)**. |

DiscoveryMat    Cedric.Bilat@he-arc.ch    Copyright (c) 2011-2021

All    Matching[MIH Test 4 - roue creuse dentée 164a]

[Henniez, KNO3, NaSesq]    Henniez    KNO3    NaSesq

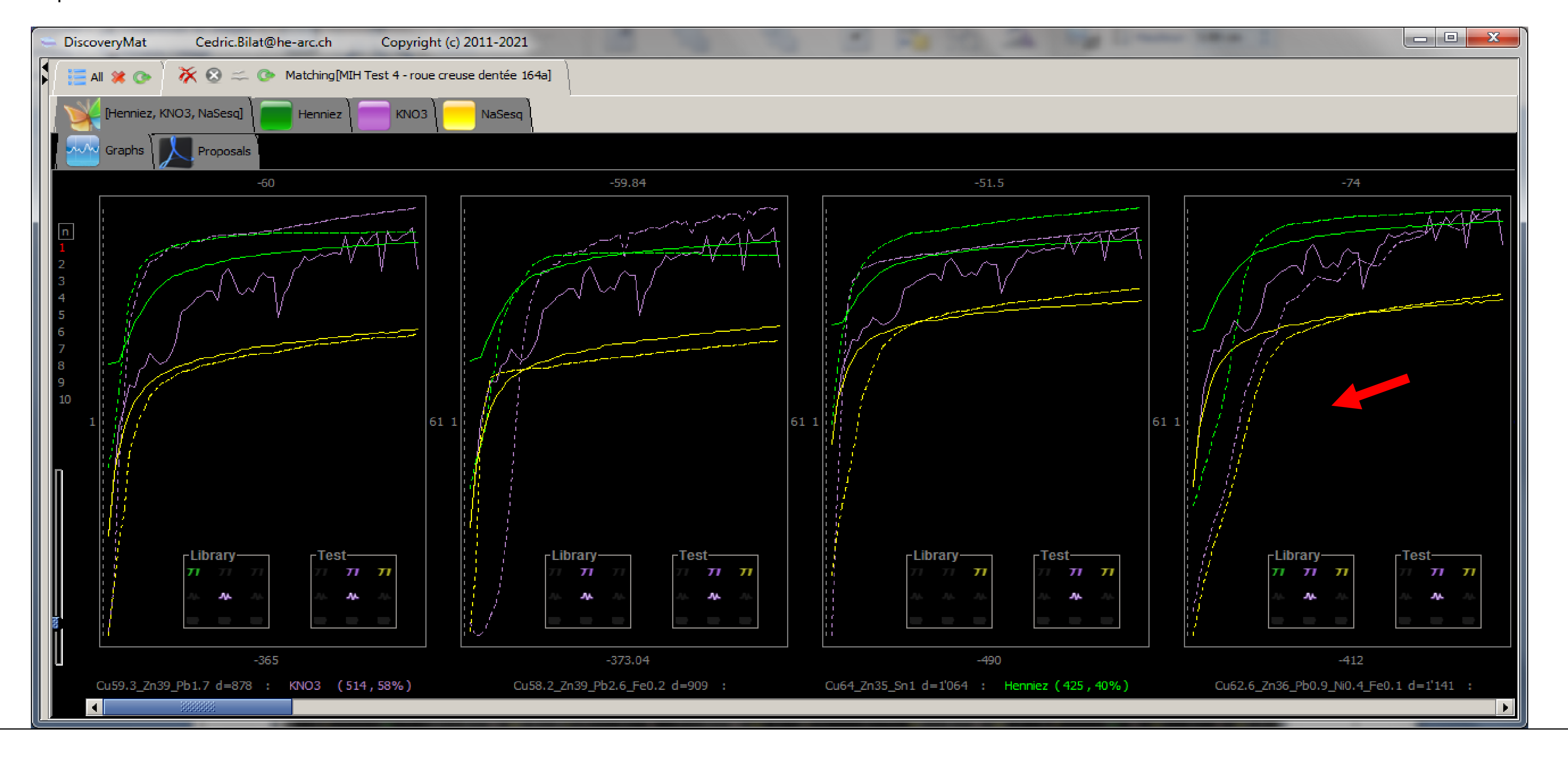
Graphs    Proposals

| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 878 | KNO3 | ( 514 , 58% ) | Henniez | ( 221 , 25% ) | NaSesq | ( 144 , 16% ) |
| [2] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 909 | KNO3 | ( 601 , 66% ) | Henniez | ( 157 , 17% ) | NaSesq | ( 152 , 17% ) |
| [3] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'064 | Henniez | ( 425 , 40% ) | KNO3 | ( 349 , 33% ) | NaSesq | ( 290 , 27% ) |
| [4] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 1'141 | KNO3 | ( 422 , 37% ) | NaSesq | ( 376 , 33% ) | Henniez | ( 343 , 30% ) |
| [5] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 1'193 | KNO3 | ( 629 , 53% ) | Henniez | ( 283 , 24% ) | NaSesq | ( 281 , 24% ) |
| [6] | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | 1'228 | KNO3 | ( 814 , 66% ) | NaSesq | ( 224 , 18% ) | Henniez | ( 190 , 15% ) |
| [7] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 1'241 | KNO3 | ( 527 , 42% ) | Henniez | ( 408 , 33% ) | NaSesq | ( 306 , 25% ) |
| [8] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 1'290 | KNO3 | ( 713 , 55% ) | NaSesq | ( 311 , 24% ) | Henniez | ( 265 , 21% ) |
| [9] | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | 1'337 | KNO3 | ( 786 , 59% ) | Henniez | ( 340 , 25% ) | NaSesq | ( 211 , 16% ) |
| [10] | Cu61.9_Zn35_Pb3.1 | 1'403 | NaSesq | ( 747 , 53% ) | KNO3 | ( 415 , 30% ) | Henniez | ( 241 , 17% ) |

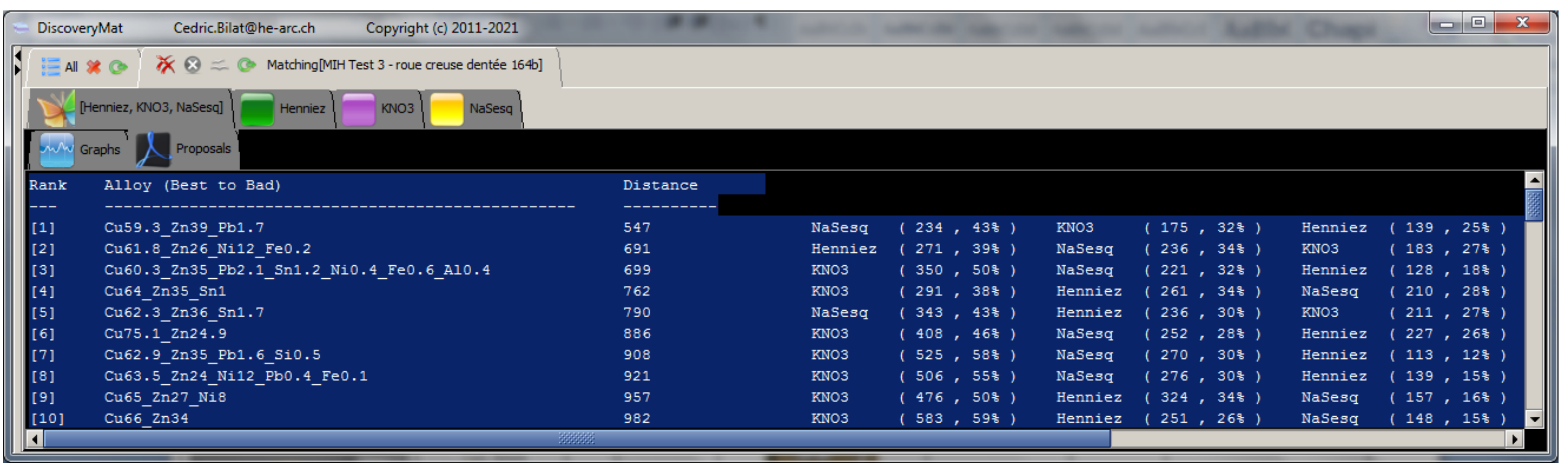




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu59.3_Zn39_Pb1.7. A part des maillechorts peu probables (scores 5 et 9), on trouve ensuite d'autres laitons au plomb avec plus ou moins autant de plomb (scores 2, 4, 6, 8 et 10) et des laitons contenant un peu d'étain (scores 3 et 7). Les fortes fluctuations des potentiels en milieu KNO3 semblent indiquer la présence d'inclusions dans le matériau, certainement du plomb. Du fait que là encore on devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn36Pb0.9Ni0.4Fe0.1** (4ème score). A noter que les caractéristiques des tracés de notre matériau sont quasi les mêmes que celles des tracés du matériau précédent.



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **164b** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 - **Roue dentée** ∅36mm e1.5mm | s/n | Réserve | Sur la face, entre les trous | Laiton d'usinage (CuZn35-40Pb). | Usinage (découpe par étampage, fraisage de denture. Perçage, taraudage). | CuZn39Pb1.7 **(assez bon matching)**. |

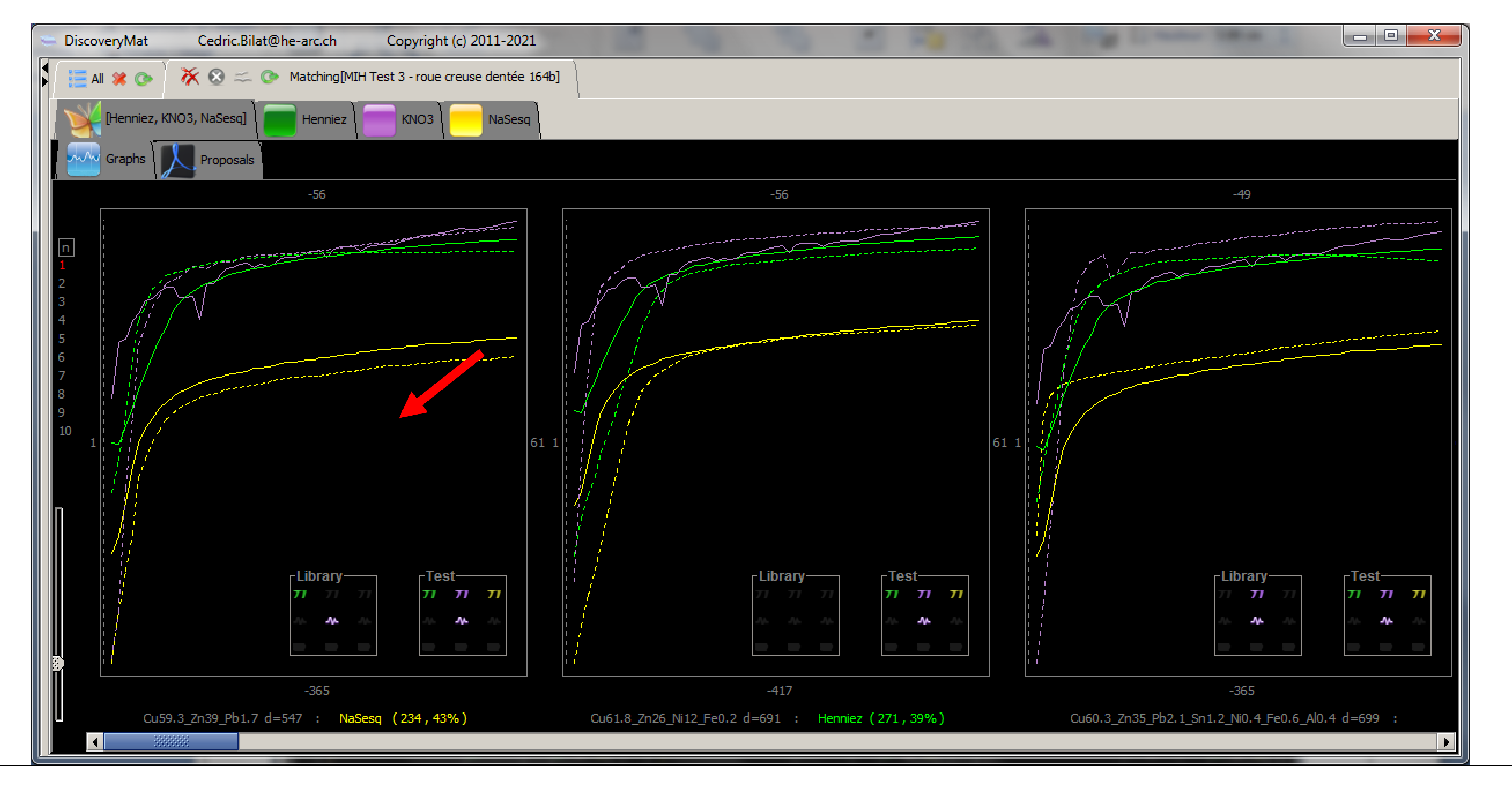



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 547 | NaSesq | ( 234 , 43% ) | KNO3 | ( 175 , 32% ) | Henniez | ( 139 , 25% ) |
| [2] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 691 | Henniez | ( 271 , 39% ) | NaSesq | ( 236 , 34% ) | KNO3 | ( 183 , 27% ) |
| [3] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 699 | KNO3 | ( 350 , 50% ) | NaSesq | ( 221 , 32% ) | Henniez | ( 128 , 18% ) |
| [4] | Cu64_Zn35_Sn1 | 762 | KNO3 | ( 291 , 38% ) | Henniez | ( 261 , 34% ) | NaSesq | ( 210 , 28% ) |
| [5] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 790 | NaSesq | ( 343 , 43% ) | Henniez | ( 236 , 30% ) | KNO3 | ( 211 , 27% ) |
| [6] | Cu75.1_Zn24.9 | 886 | KNO3 | ( 408 , 46% ) | NaSesq | ( 252 , 28% ) | Henniez | ( 227 , 26% ) |
| [7] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 908 | KNO3 | ( 525 , 58% ) | NaSesq | ( 270 , 30% ) | Henniez | ( 113 , 12% ) |
| [8] | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | 921 | KNO3 | ( 506 , 55% ) | NaSesq | ( 276 , 30% ) | Henniez | ( 139 , 15% ) |
| [9] | Cu65_Zn27_Ni8 | 957 | KNO3 | ( 476 , 50% ) | Henniez | ( 324 , 34% ) | NaSesq | ( 157 , 16% ) |
| [10] | Cu66_Zn34 | 982 | KNO3 | ( 583 , 59% ) | Henniez | ( 251 , 26% ) | NaSesq | ( 148 , 15% ) |





L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu59.3_Zn39_Pb1.7. A part trois maillechorts peu probables (scores 2, 8 et 9), on trouve d'autres laitons au plomb avec plus ou moins autant de plomb (scores 3 et 7), des laitons contenant un peu d'étain (scores 4 et 5), voire des laitons (scores 6 et 10). Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont assez faibles. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn39Pb1.7** (1er score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **164c** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 - **Roue dentée** ∅34mm e4.5mm | s/n | Réserve | Sur la face, bordure extérieure | Laiton d'usinage ($CuZn35-40Pb$). | Usinage (découpe par étampage, fraisage de denture). | CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl (**assez bon matching**) ou CuZn35Pb1.6Si0.5 **(matching médiocre)**. |

DiscoveryMat Cedric.Bilat@he-arc.ch Copyright (c) 2011-2021

All | Matching[MIH Test 5 - roue creuse dentée 164c]

[Henniez, KNO3, NaSesq] | Henniez | KNO3 | NaSesq

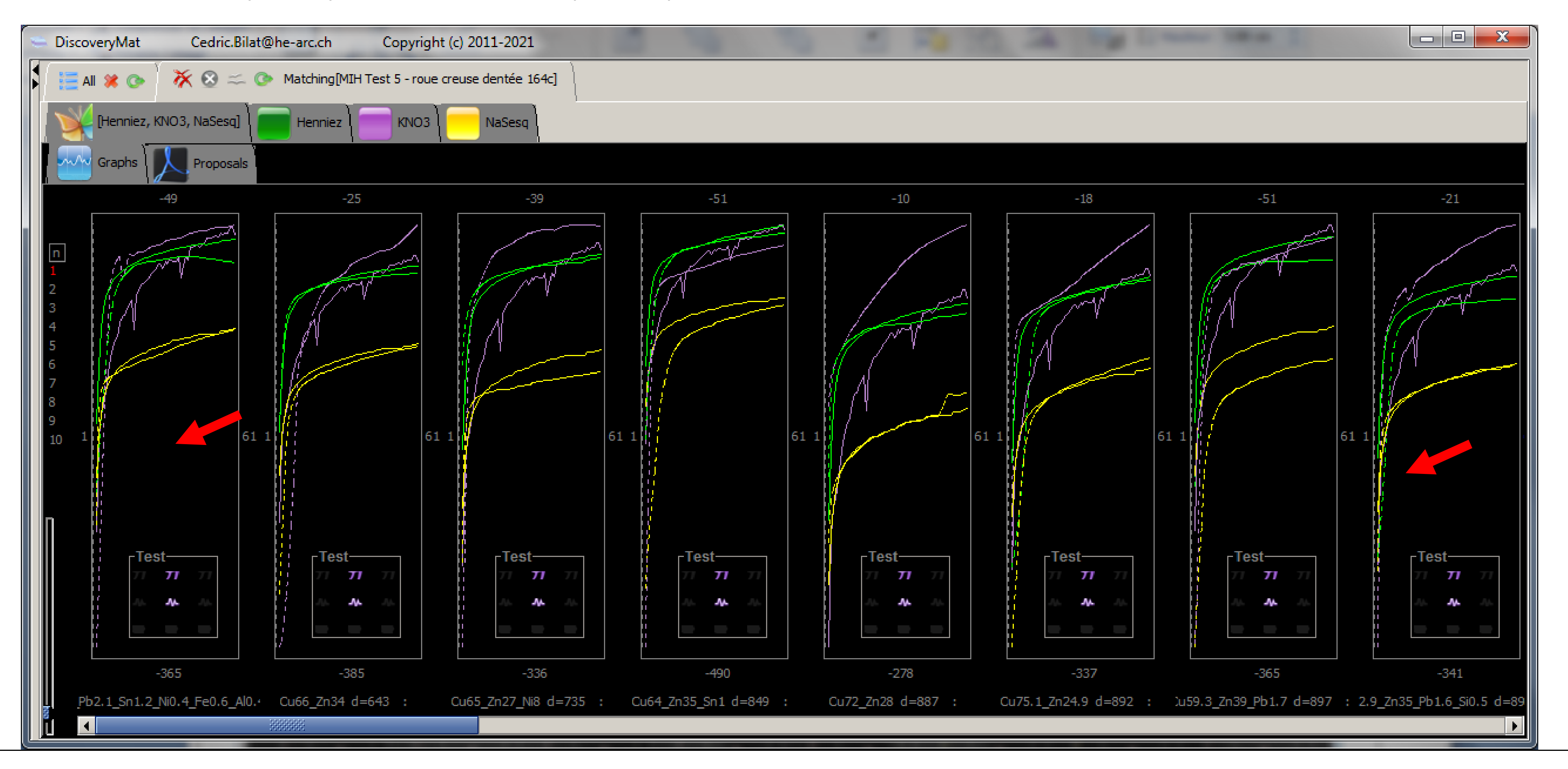
Graphs | Proposals

| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 566 | KNO3 | ( 304 , 54% ) | Henniez | ( 206 , 36% ) | NaSesq | ( 56 , 10% ) |
| [2] | Cu66_Zn34 | 643 | KNO3 | ( 457 , 71% ) | NaSesq | ( 131 , 20% ) | Henniez | ( 54 , 8% ) |
| [3] | Cu65_Zn27_Ni8 | 735 | KNO3 | ( 492 , 67% ) | NaSesq | ( 172 , 23% ) | Henniez | ( 71 , 10% ) |
| [4] | Cu64_Zn35_Sn1 | 849 | NaSesq | ( 458 , 54% ) | KNO3 | ( 267 , 31% ) | Henniez | ( 124 , 15% ) |
| [5] | Cu72_Zn28 | 887 | KNO3 | ( 747 , 84% ) | Henniez | ( 88 , 10% ) | NaSesq | ( 51 , 6% ) |
| [6] | Cu75.1_Zn24.9 | 892 | KNO3 | ( 518 , 58% ) | Henniez | ( 218 , 24% ) | NaSesq | ( 156 , 17% ) |
| [7] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 897 | NaSesq | ( 500 , 56% ) | Henniez | ( 226 , 25% ) | KNO3 | ( 171 , 19% ) |
| [8] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 898 | KNO3 | ( 571 , 64% ) | Henniez | ( 311 , 35% ) | NaSesq | ( 16 , 2% ) |
| [9] | Cu70_Zn30 | 950 | KNO3 | ( 767 , 81% ) | NaSesq | ( 135 , 14% ) | Henniez | ( 48 , 5% ) |
| [10] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 1'072 | KNO3 | ( 740 , 69% ) | Henniez | ( 205 , 19% ) | NaSesq | ( 127 , 12% ) |





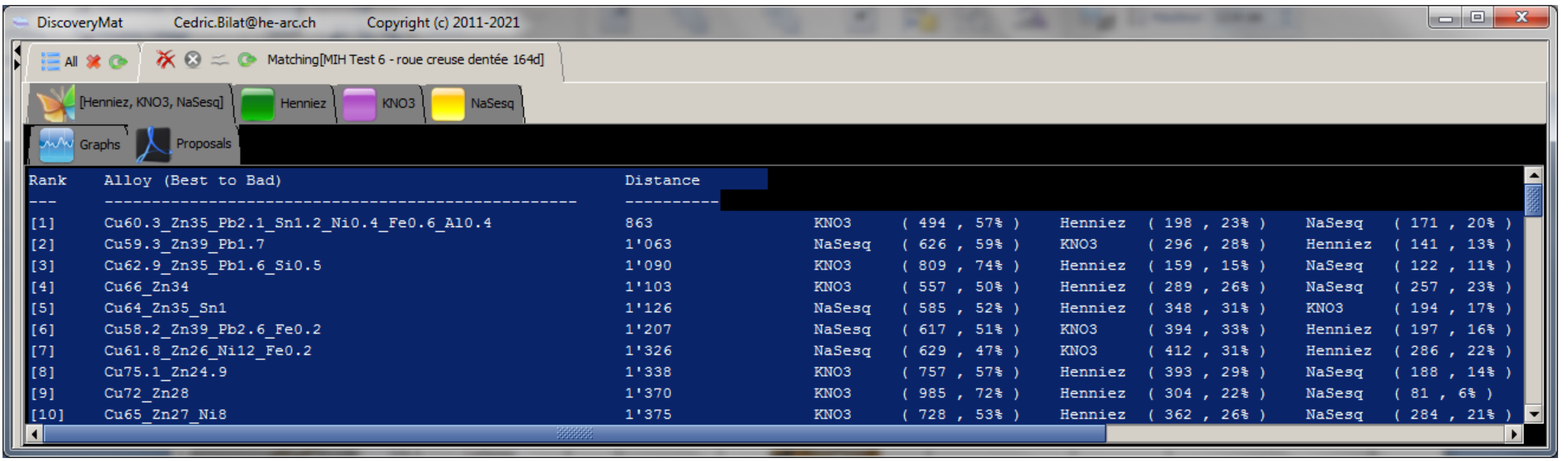
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. A part un maillechort peu probable (score 3), on trouve des laitons au plomb avec plus ou moins de plomb (scores 7 et 8), des laitons (scores 2, 5, 6 et 9), un laiton contenant un peu d'étain (score 4) et un cupro-nickel (score 10). Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont assez faibles. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (1$^{er}$ score) ou **CuZn35Pb1.6Si0.5** (8$^{ème}$ score).





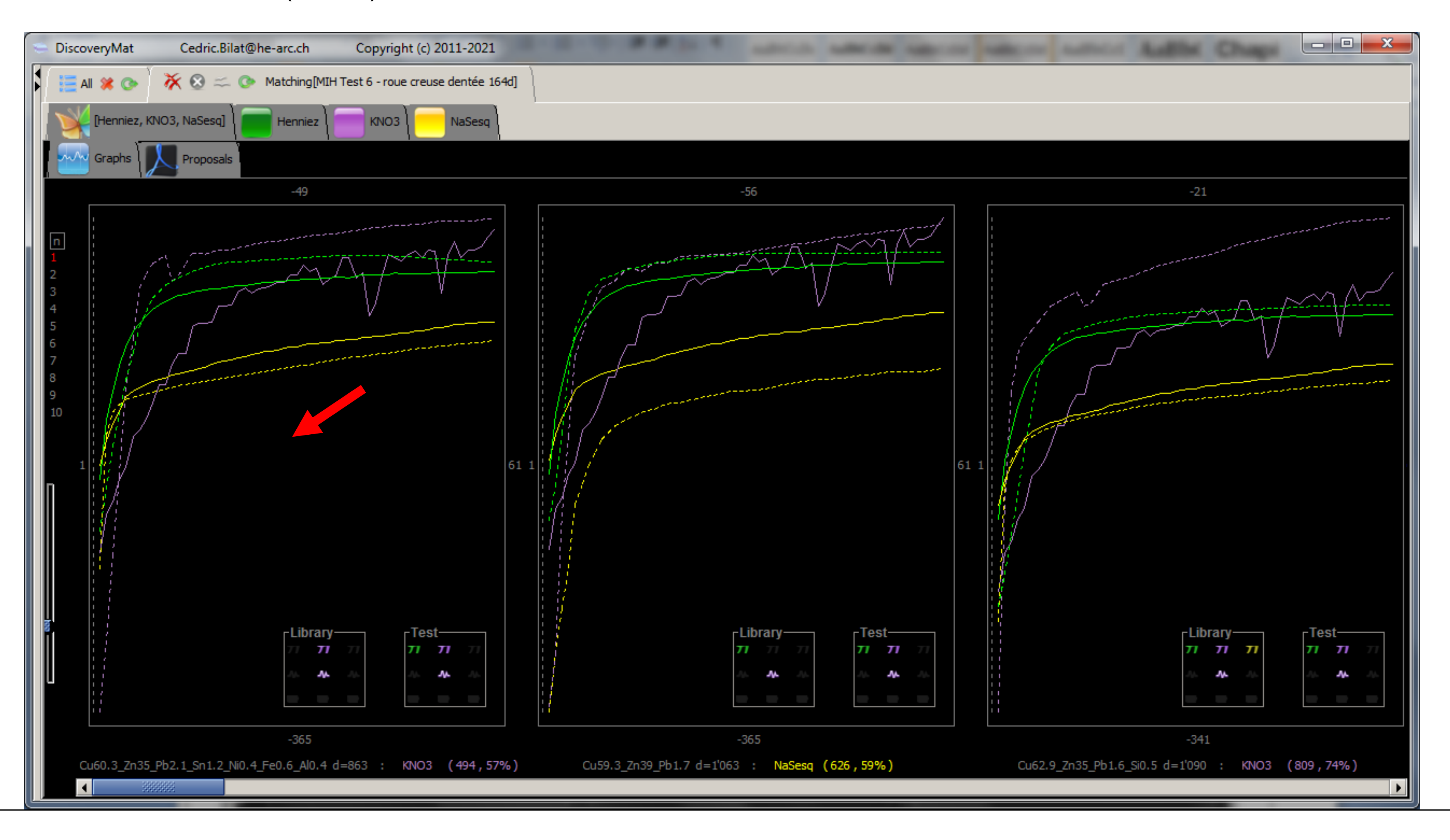

Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **164d** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 - **Roue dentée** ∅43mm e5mm | s/n | Réserve | Sur la face, entre les trous | Laiton d'usinage (CuZn35-40Pb). | Usinage (découpe par étampage, fraisage de denture, perçage, taraudage, surfaçage). | CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl **(matching mediocre)**. |

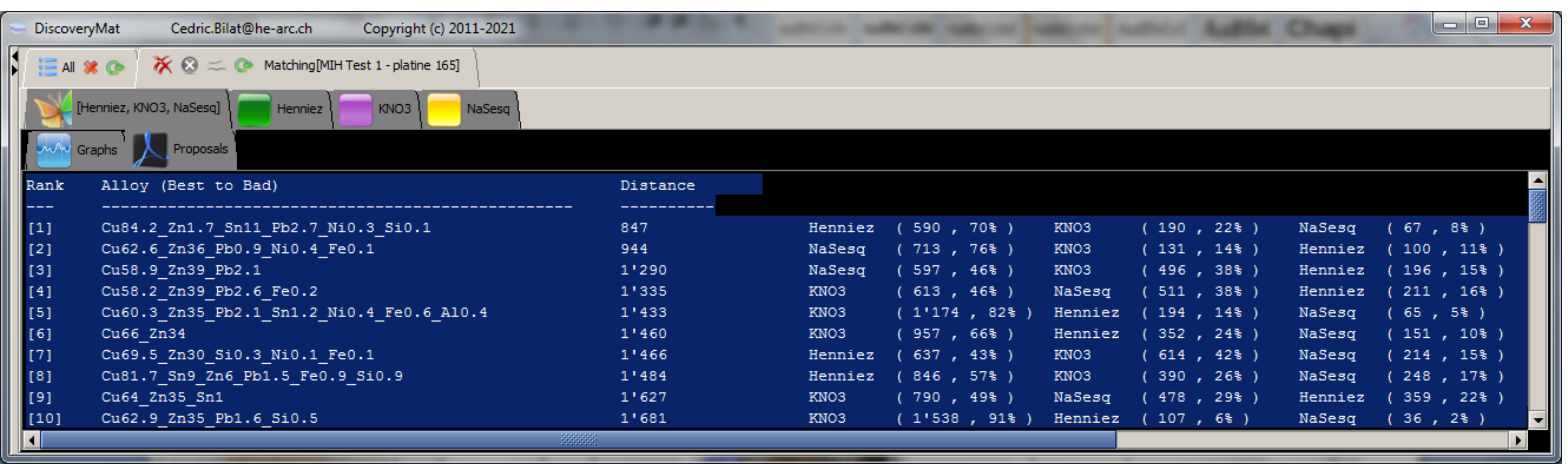



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 863 | KNO3 | ( 494 , 57% ) | Henniez | ( 198 , 23% ) | NaSesq | ( 171 , 20% ) |
| [2] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 1'063 | NaSesq | ( 626 , 59% ) | KNO3 | ( 296 , 28% ) | Henniez | ( 141 , 13% ) |
| [3] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 1'090 | KNO3 | ( 809 , 74% ) | Henniez | ( 159 , 15% ) | NaSesq | ( 122 , 11% ) |
| [4] | Cu66_Zn34 | 1'103 | KNO3 | ( 557 , 50% ) | Henniez | ( 289 , 26% ) | NaSesq | ( 257 , 23% ) |
| [5] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'126 | NaSesq | ( 585 , 52% ) | Henniez | ( 348 , 31% ) | KNO3 | ( 194 , 17% ) |
| [6] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 1'207 | NaSesq | ( 617 , 51% ) | KNO3 | ( 394 , 33% ) | Henniez | ( 197 , 16% ) |
| [7] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 1'326 | NaSesq | ( 629 , 47% ) | KNO3 | ( 412 , 31% ) | Henniez | ( 286 , 22% ) |
| [8] | Cu75.1_Zn24.9 | 1'338 | KNO3 | ( 757 , 57% ) | Henniez | ( 393 , 29% ) | NaSesq | ( 188 , 14% ) |
| [9] | Cu72_Zn28 | 1'370 | KNO3 | ( 985 , 72% ) | Henniez | ( 304 , 22% ) | NaSesq | ( 81 , 6% ) |
| [10] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'375 | KNO3 | ( 728 , 53% ) | Henniez | ( 362 , 26% ) | NaSesq | ( 284 , 21% ) |

L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. A part deux maillechort peu probables (scores 7 et 10), on trouve des laitons au plomb avec plus ou moins autant de plomb (scores 2, 3 et 6), des laitons (scores 4, 8 et 9) et un laiton contenant un peu d'étain (score 5). Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont assez importantes. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn35Pb2.1Sn1.2Ni0.4Fe0.6Al0.4** (1er score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **165** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 - **Platine** L125mm l 125mm e 3mm | s/n | Réserve | Bord sur profil | Laiton d'usinage (CuZn35-40Pb). | Usinage (découpe à la presse, surfaçage, perçage). | CuZn36Pb0.9NiFe **(assez mauvais matching)**. |




| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 847 | Henniez | ( 590 , 70% ) | KNO3 | ( 190 , 22% ) | NaSesq | ( 67 , 8% ) |
| [2] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 944 | NaSesq | ( 713 , 76% ) | KNO3 | ( 131 , 14% ) | Henniez | ( 100 , 11% ) |
| [3] | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | 1'290 | NaSesq | ( 597 , 46% ) | KNO3 | ( 496 , 38% ) | Henniez | ( 196 , 15% ) |
| [4] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 1'335 | KNO3 | ( 613 , 46% ) | NaSesq | ( 511 , 38% ) | Henniez | ( 211 , 16% ) |
| [5] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 1'433 | KNO3 | ( 1'174 , 82% ) | Henniez | ( 194 , 14% ) | NaSesq | ( 65 , 5% ) |
| [6] | Cu66_Zn34 | 1'460 | KNO3 | ( 957 , 66% ) | Henniez | ( 352 , 24% ) | NaSesq | ( 151 , 10% ) |
| [7] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'466 | Henniez | ( 637 , 43% ) | KNO3 | ( 614 , 42% ) | NaSesq | ( 214 , 15% ) |
| [8] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'484 | Henniez | ( 846 , 57% ) | KNO3 | ( 390 , 26% ) | NaSesq | ( 248 , 17% ) |
| [9] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'627 | KNO3 | ( 790 , 49% ) | NaSesq | ( 478 , 29% ) | Henniez | ( 359 , 22% ) |
| [10] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 1'681 | KNO3 | ( 1'538 , 91% ) | Henniez | ( 107 , 6% ) | NaSesq | ( 36 , 2% ) |



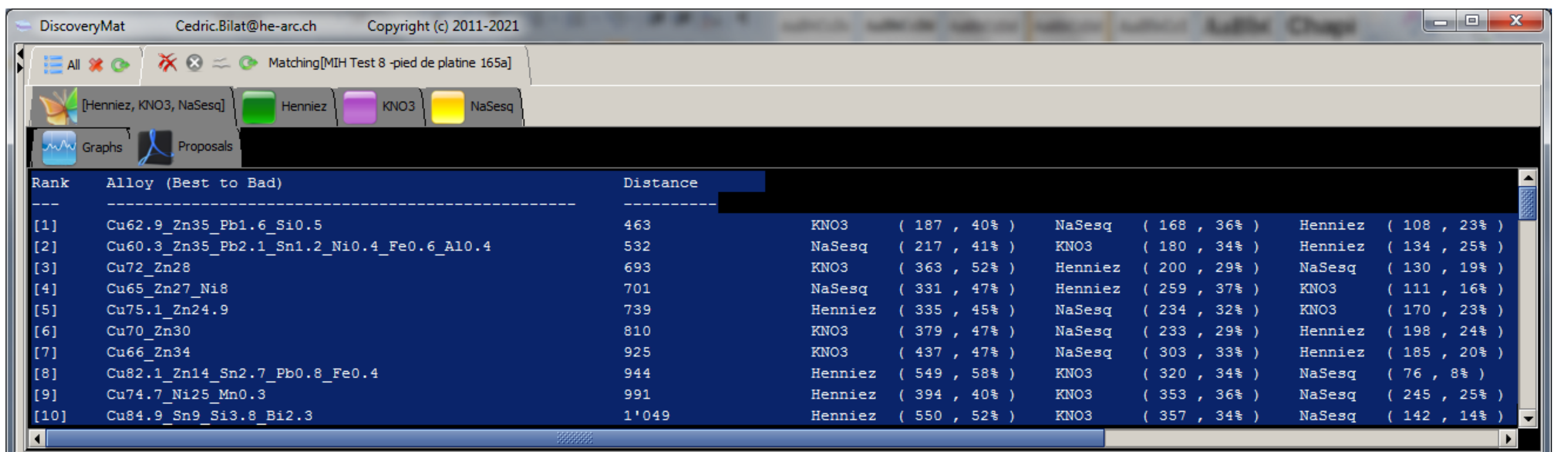


L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable est a priori un bronze quaternaire : Cu84.2_Sn11_Zn1.7_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1. A part un autre bronze quaternaire (score 8), on trouve des laitons au plomb (scores 2, 3, 4, 5 et 10), des laitons (scores 6 et 7) et un laiton à l'étain (score 9). Les fortes fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont caractéristiques de la présence d'inclusions dans le matériau, certainement du plomb. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn36Pb0.9Ni0.4Fe0.1** (2ème score).





| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **165a** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 - **Pied de platine (court).** L50mm ∅max9mm | s/n | Réserve | Sur une des extrémités | Laiton d'usinage en barre étirée, avec 35 à 40% de Zn, probable présence de Pb. | Usinage (tournage, avec filetage). | CuZn35Pb1.6Si ou CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl **(assez bon matching)**. |

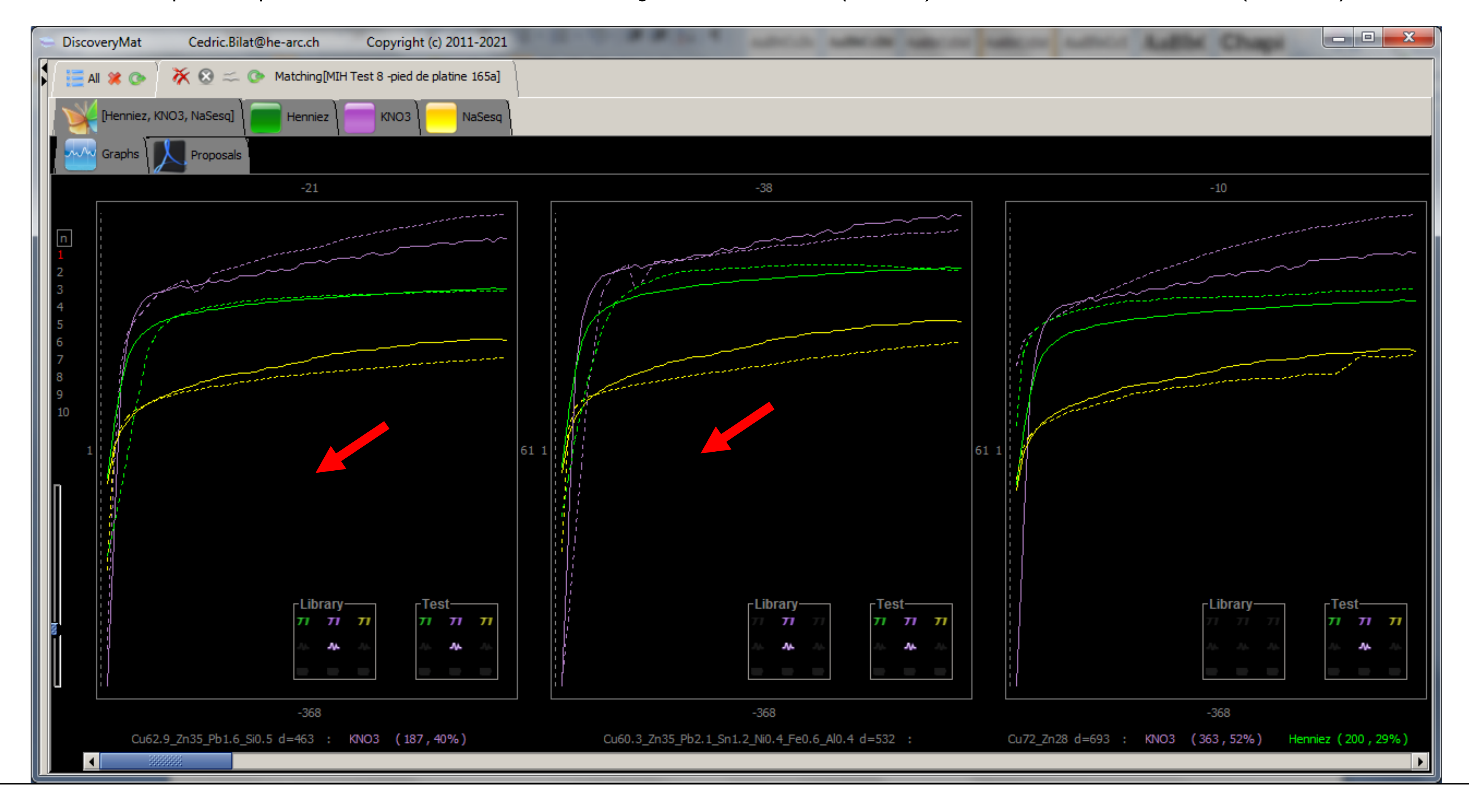



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 463 | KNO3 | ( 187 , 40% ) | NaSesq | ( 168 , 36% ) | Henniez | ( 108 , 23% ) |
| [2] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 532 | NaSesq | ( 217 , 41% ) | KNO3 | ( 180 , 34% ) | Henniez | ( 134 , 25% ) |
| [3] | Cu72_Zn28 | 693 | KNO3 | ( 363 , 52% ) | Henniez | ( 200 , 29% ) | NaSesq | ( 130 , 19% ) |
| [4] | Cu65_Zn27_Ni8 | 701 | NaSesq | ( 331 , 47% ) | Henniez | ( 259 , 37% ) | KNO3 | ( 111 , 16% ) |
| [5] | Cu75.1_Zn24.9 | 739 | Henniez | ( 335 , 45% ) | NaSesq | ( 234 , 32% ) | KNO3 | ( 170 , 23% ) |
| [6] | Cu70_Zn30 | 810 | KNO3 | ( 379 , 47% ) | NaSesq | ( 233 , 29% ) | Henniez | ( 198 , 24% ) |
| [7] | Cu66_Zn34 | 925 | KNO3 | ( 437 , 47% ) | NaSesq | ( 303 , 33% ) | Henniez | ( 185 , 20% ) |
| [8] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 944 | Henniez | ( 549 , 58% ) | KNO3 | ( 320 , 34% ) | NaSesq | ( 76 , 8% ) |
| [9] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 991 | Henniez | ( 394 , 40% ) | KNO3 | ( 353 , 36% ) | NaSesq | ( 245 , 25% ) |
| [10] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'049 | Henniez | ( 550 , 52% ) | KNO3 | ( 357 , 34% ) | NaSesq | ( 142 , 14% ) |

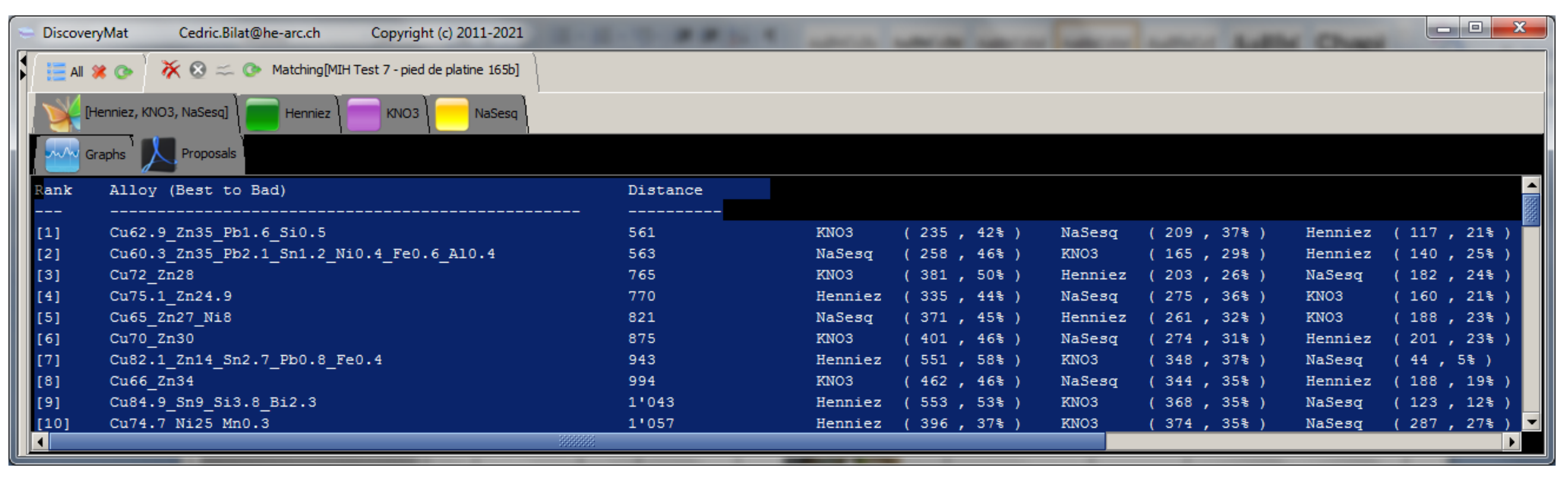




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5. A part un maillechort (score 4), on trouve un autre laiton au plomb (score 2), des laitons (scores 3, 5 à 7), un laiton à l'étain (score 8), un cupro-nickel (score 9) et un bronze (score 10). Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont assez importantes. A noter que les caractéristiques des tracés de notre matériau sont les mêmes que celles des tracés du matériau proposé en premier choix. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn35Pb1.6Si** (1er score) ou **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (2ème score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **165b** | Fond de pièces détachées. Fabrique Ditisheim, La Chaux-de-Fonds, 1920 - **Pied de platine (long)** L169mm ∅max14mm | s/n | Réserve | Sur une des extrémités | Laiton d'usinage en barre étirée, avec 35 à 40% de Zn, probable présence de Pb. | Usinage (tournage, avec filetage). | CuZn35Pb1.6Si (**assez bon matching**). |

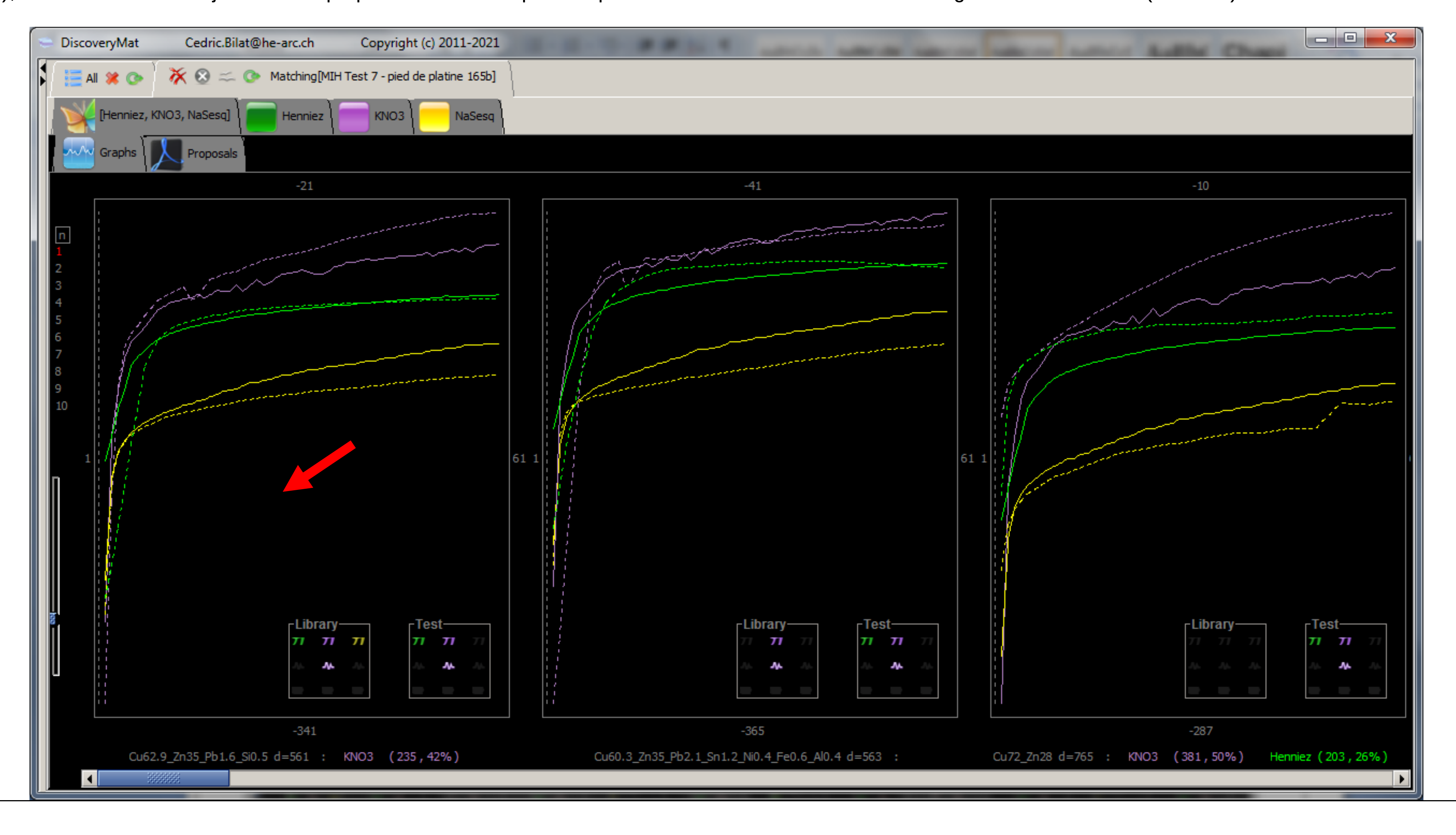



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 561 | KNO3 | ( 235 , 42% ) | NaSesq | ( 209 , 37% ) | Henniez | ( 117 , 21% ) |
| [2] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 563 | NaSesq | ( 258 , 46% ) | KNO3 | ( 165 , 29% ) | Henniez | ( 140 , 25% ) |
| [3] | Cu72_Zn28 | 765 | KNO3 | ( 381 , 50% ) | Henniez | ( 203 , 26% ) | NaSesq | ( 182 , 24% ) |
| [4] | Cu75.1_Zn24.9 | 770 | Henniez | ( 335 , 44% ) | NaSesq | ( 275 , 36% ) | KNO3 | ( 160 , 21% ) |
| [5] | Cu65_Zn27_Ni8 | 821 | NaSesq | ( 371 , 45% ) | Henniez | ( 261 , 32% ) | KNO3 | ( 188 , 23% ) |
| [6] | Cu70_Zn30 | 875 | KNO3 | ( 401 , 46% ) | NaSesq | ( 274 , 31% ) | Henniez | ( 201 , 23% ) |
| [7] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 943 | Henniez | ( 551 , 58% ) | KNO3 | ( 348 , 37% ) | NaSesq | ( 44 , 5% ) |
| [8] | Cu66_Zn34 | 994 | KNO3 | ( 462 , 46% ) | NaSesq | ( 344 , 35% ) | Henniez | ( 188 , 19% ) |
| [9] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'043 | Henniez | ( 553 , 53% ) | KNO3 | ( 368 , 35% ) | NaSesq | ( 123 , 12% ) |
| [10] | Cu74.7 Ni25 Mn0.3 | 1'057 | Henniez | ( 396 , 37% ) | KNO3 | ( 374 , 35% ) | NaSesq | ( 287 , 27% ) |

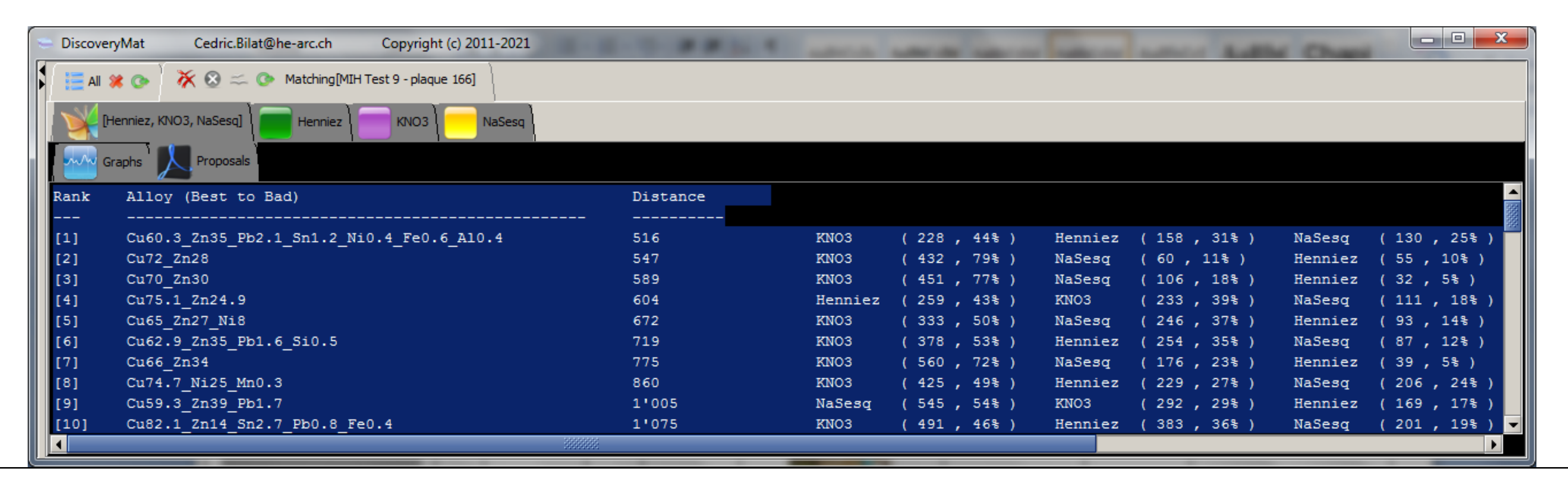




L'utilisation du logiciel montre comme pour l'artefact 165a que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5. A part un maillechort (score 5), on trouve un autre laiton au plomb (score 2), des laitons (scores 3, 4, 6 et 8), un laiton à l'étain (score 7), un bronze (score 9) et un cupro-nickel (score 10). Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont assez importantes. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn35Pb1.6Si** (1$^{er}$ score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **166** | **Plaque décorative** avec oiseau XXe s. L38mm l46.5mm e0.5mm | s/n | Réserve | Verso de la plaque | Laiton en bande laminée, pour emboutissage, pas de Pb (CuZn25-30). | Emboutissage à la presse, découpe à la cisaille à main. | CuZn34 **(matching médiocre)**. |

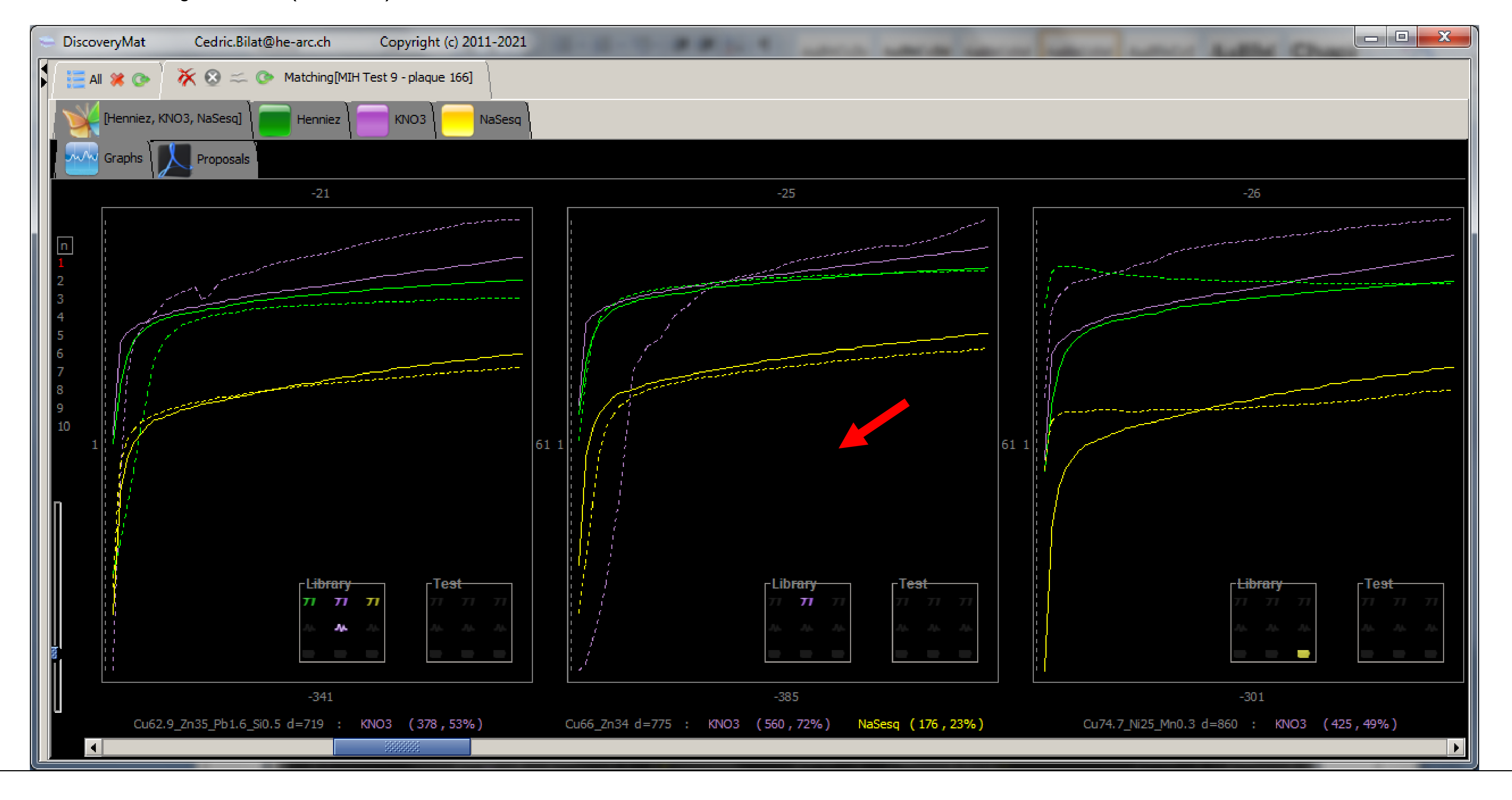



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 516 | KNO3 | ( 228 , 44% ) | Henniez | ( 158 , 31% ) | NaSesq | ( 130 , 25% ) |
| [2] | Cu72_Zn28 | 547 | KNO3 | ( 432 , 79% ) | NaSesq | ( 60 , 11% ) | Henniez | ( 55 , 10% ) |
| [3] | Cu70_Zn30 | 589 | KNO3 | ( 451 , 77% ) | NaSesq | ( 106 , 18% ) | Henniez | ( 32 , 5% ) |
| [4] | Cu75.1_Zn24.9 | 604 | Henniez | ( 259 , 43% ) | KNO3 | ( 233 , 39% ) | NaSesq | ( 111 , 18% ) |
| [5] | Cu65_Zn27_Ni8 | 672 | KNO3 | ( 333 , 50% ) | NaSesq | ( 246 , 37% ) | Henniez | ( 93 , 14% ) |
| [6] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 719 | KNO3 | ( 378 , 53% ) | Henniez | ( 254 , 35% ) | NaSesq | ( 87 , 12% ) |
| [7] | Cu66_Zn34 | 775 | KNO3 | ( 560 , 72% ) | NaSesq | ( 176 , 23% ) | Henniez | ( 39 , 5% ) |
| [8] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 860 | KNO3 | ( 425 , 49% ) | Henniez | ( 229 , 27% ) | NaSesq | ( 206 , 24% ) |
| [9] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 1'005 | NaSesq | ( 545 , 54% ) | KNO3 | ( 292 , 29% ) | Henniez | ( 169 , 17% ) |
| [10] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'075 | KNO3 | ( 491 , 46% ) | Henniez | ( 383 , 36% ) | NaSesq | ( 201 , 19% ) |





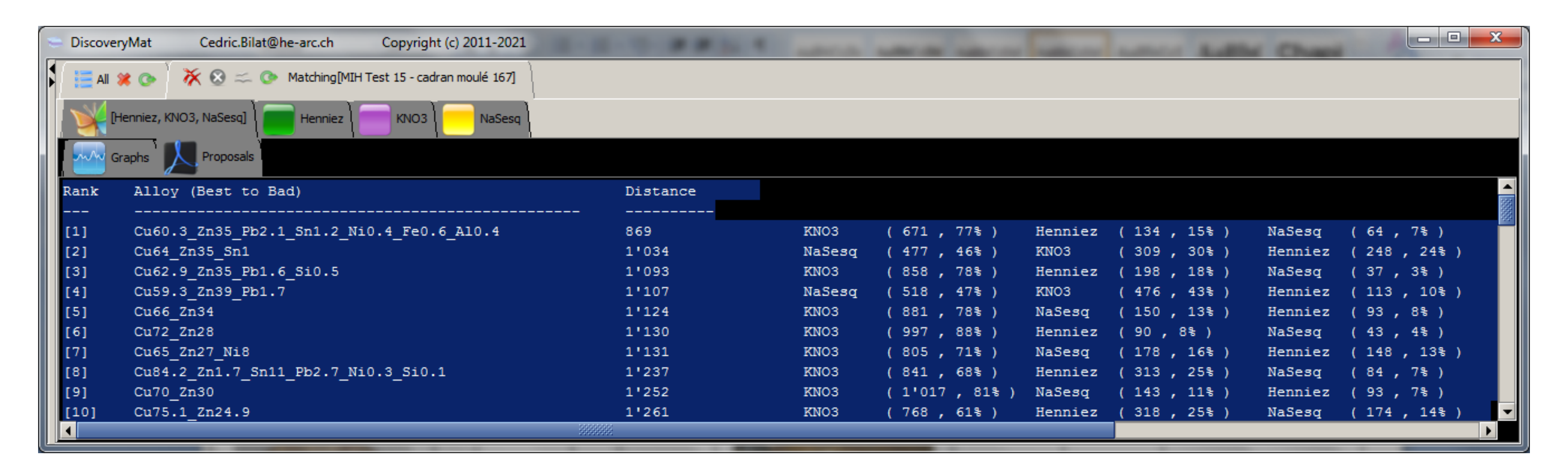
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. Les autres propositions sont des laitons (scores 2, 3, 4 et 7), des laitons au plomb (scores 6 et 9), un laiton à l'étain (score 10), un cupro-nickel (score 8) et un maillechort (score 5) peu probables pour les deux derniers. Il n'y a pas de fluctuation des potentiels en milieu KNO3, ce qui semble écarter les laitons au plomb. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn34** (7ème score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **167** | **Cadran moulé** XXe s. L400mm l400mm e8mm | s/n | Réserve | Sur l'arrière | Laiton d'emboutissage (CuZn20-30) + enduit. | Emboutissage et découpe à la presse. Enduit ou vernis de surface déposé au pinceau. | CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl **(matching médiocre)**, CuZn35Pb1.6Si (**assez mauvais matching**) ou CuZn34 (**mauvais matching**). |

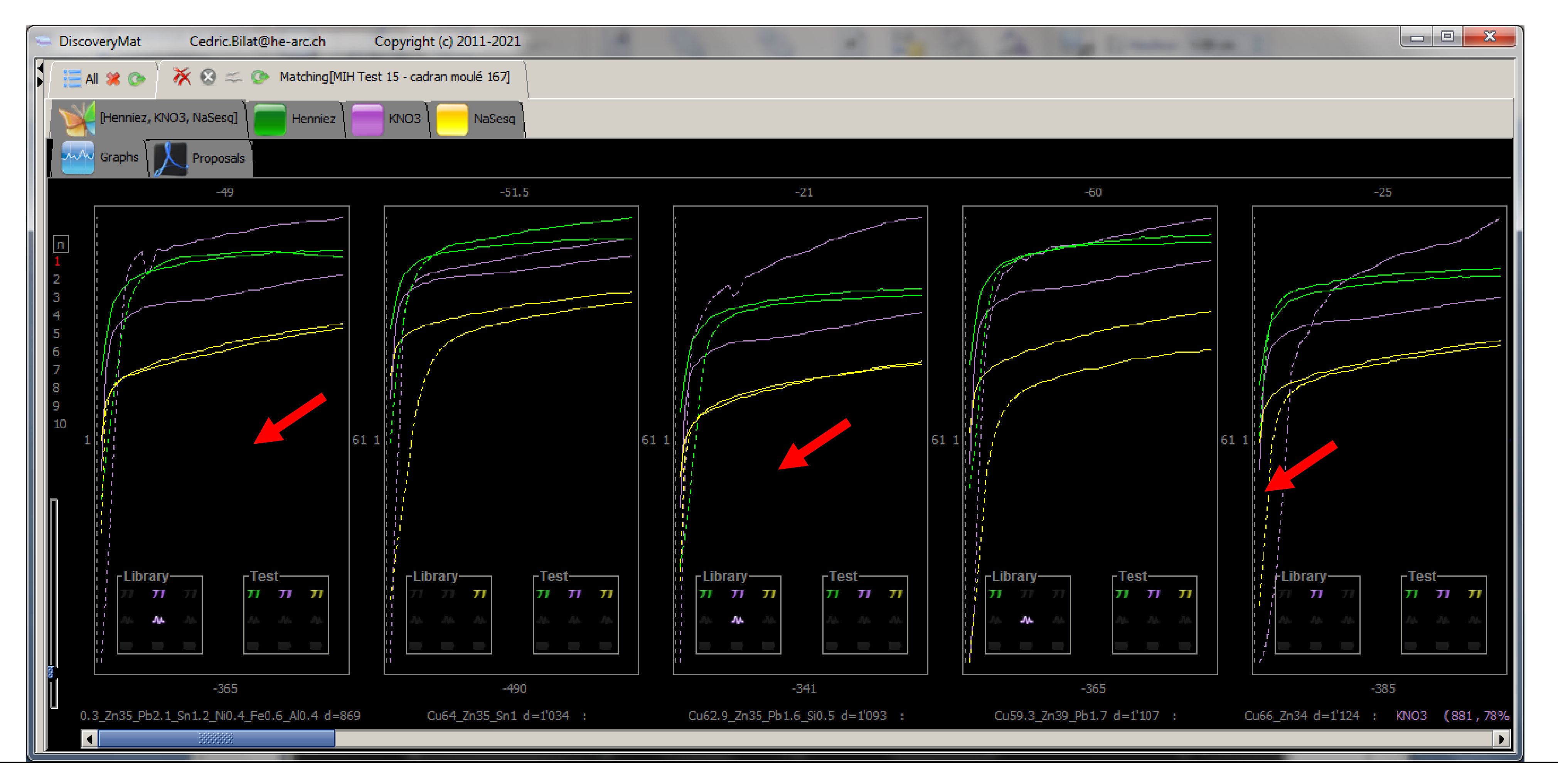



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 869 | KNO3 | ( 671 , 77% ) | Henniez | ( 134 , 15% ) | NaSesq | ( 64 , 7% ) |
| [2] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'034 | NaSesq | ( 477 , 46% ) | KNO3 | ( 309 , 30% ) | Henniez | ( 248 , 24% ) |
| [3] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 1'093 | KNO3 | ( 858 , 78% ) | Henniez | ( 198 , 18% ) | NaSesq | ( 37 , 3% ) |
| [4] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 1'107 | NaSesq | ( 518 , 47% ) | KNO3 | ( 476 , 43% ) | Henniez | ( 113 , 10% ) |
| [5] | Cu66_Zn34 | 1'124 | KNO3 | ( 881 , 78% ) | NaSesq | ( 150 , 13% ) | Henniez | ( 93 , 8% ) |
| [6] | Cu72_Zn28 | 1'130 | KNO3 | ( 997 , 88% ) | Henniez | ( 90 , 8% ) | NaSesq | ( 43 , 4% ) |
| [7] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'131 | KNO3 | ( 805 , 71% ) | NaSesq | ( 178 , 16% ) | Henniez | ( 148 , 13% ) |
| [8] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 1'237 | KNO3 | ( 841 , 68% ) | Henniez | ( 313 , 25% ) | NaSesq | ( 84 , 7% ) |
| [9] | Cu70_Zn30 | 1'252 | KNO3 | ( 1'017 , 81% ) | NaSesq | ( 143 , 11% ) | Henniez | ( 93 , 7% ) |
| [10] | Cu75.1_Zn24.9 | 1'261 | KNO3 | ( 768 , 61% ) | Henniez | ( 318 , 25% ) | NaSesq | ( 174 , 14% ) |

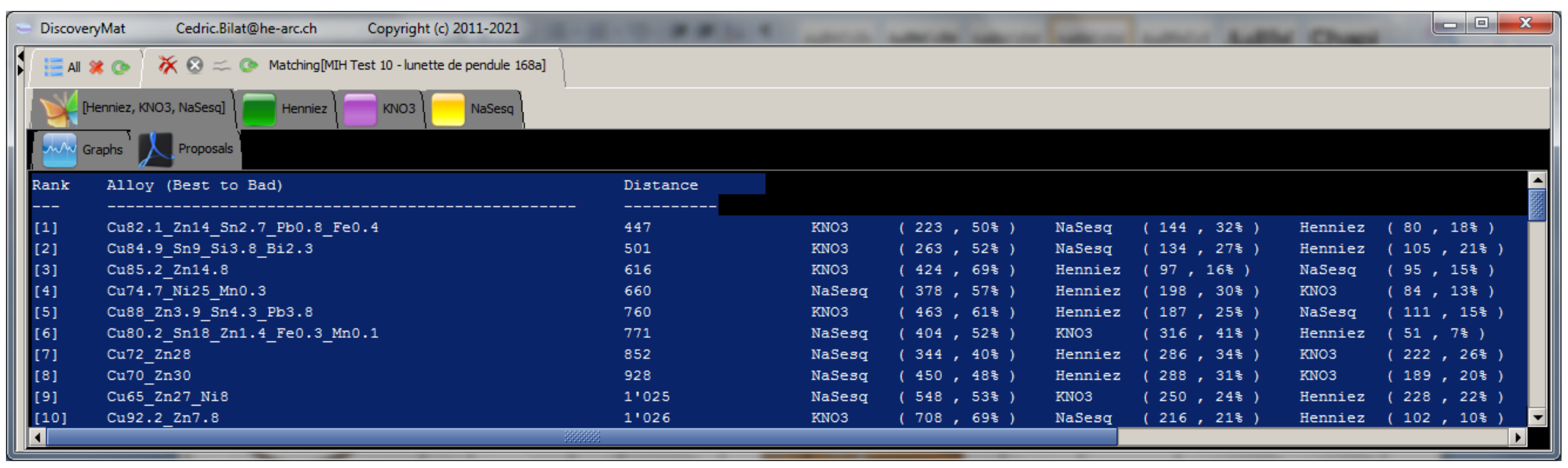




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. Les autres propositions sont d'autres laitons au plomb (scores 3 et 4), un laiton à l'étain (score 2), des laitons (scores 5, 6, 9 et 10), un maillechort (score 7) et un quaternaire (score 8) peu probables pour les deux derniers. Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont peu importantes. Du fait que là encore on devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), il semble judicieux de proposer comme compositions proches de notre matériau celles de l'alliage **CuZn35Pb2.1Sn1.2Ni0.4Fe0.6Al0.4** (1$^{er}$ score), **CuZn35Pb1.6Si0.5** (3$^{ème}$ score) et **CuZn34** (5$^{ème}$ score).



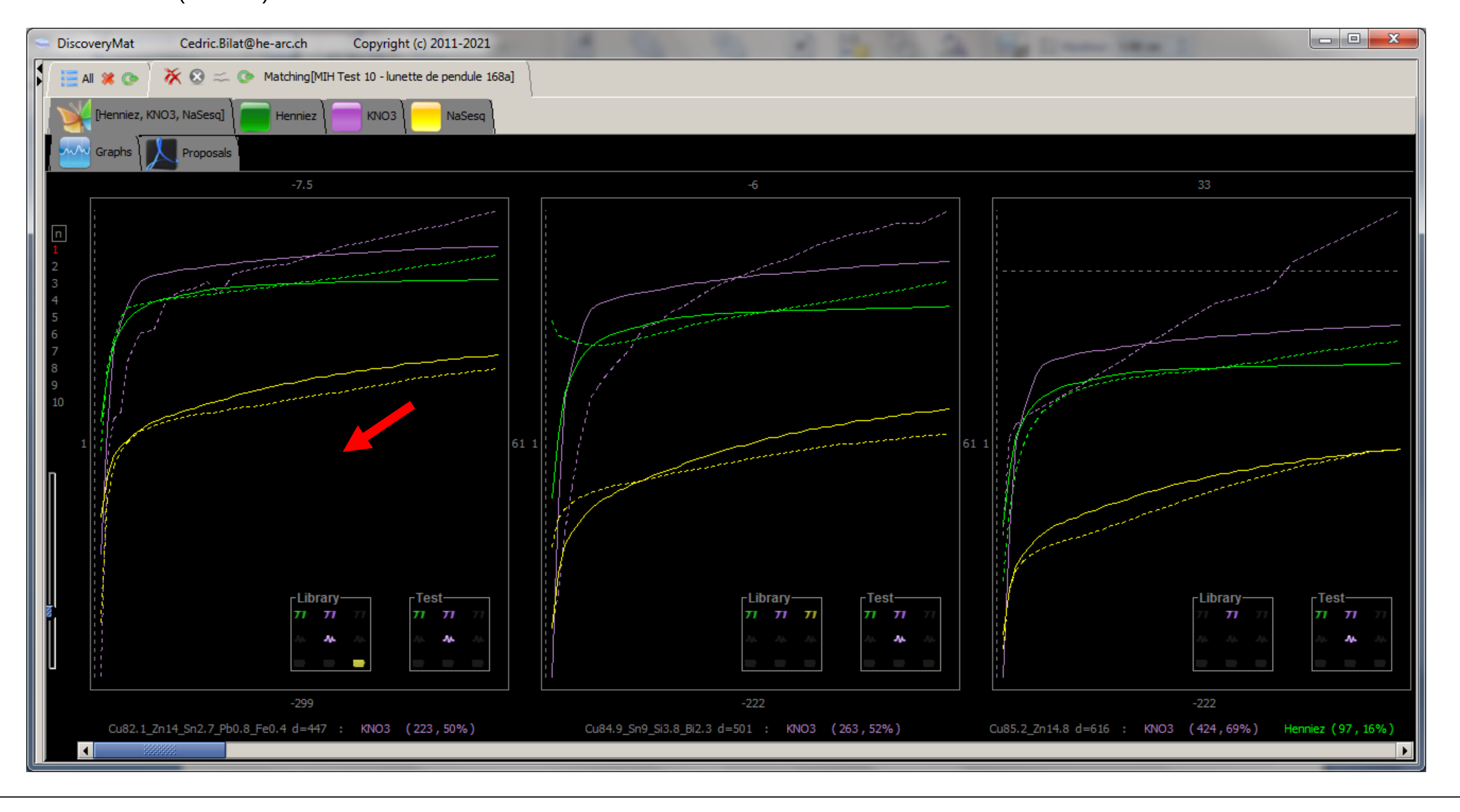
| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **168a** | **Lunette de pendule,** début XXe s. ∅ext247mm e15mm | s/n | Réserve | Verso de la lunette | Laiton de fonderie usinable (CuZn20-30 Sn). | Coulé en moule, reprise par tournage. | CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe **(bon matching)**. |







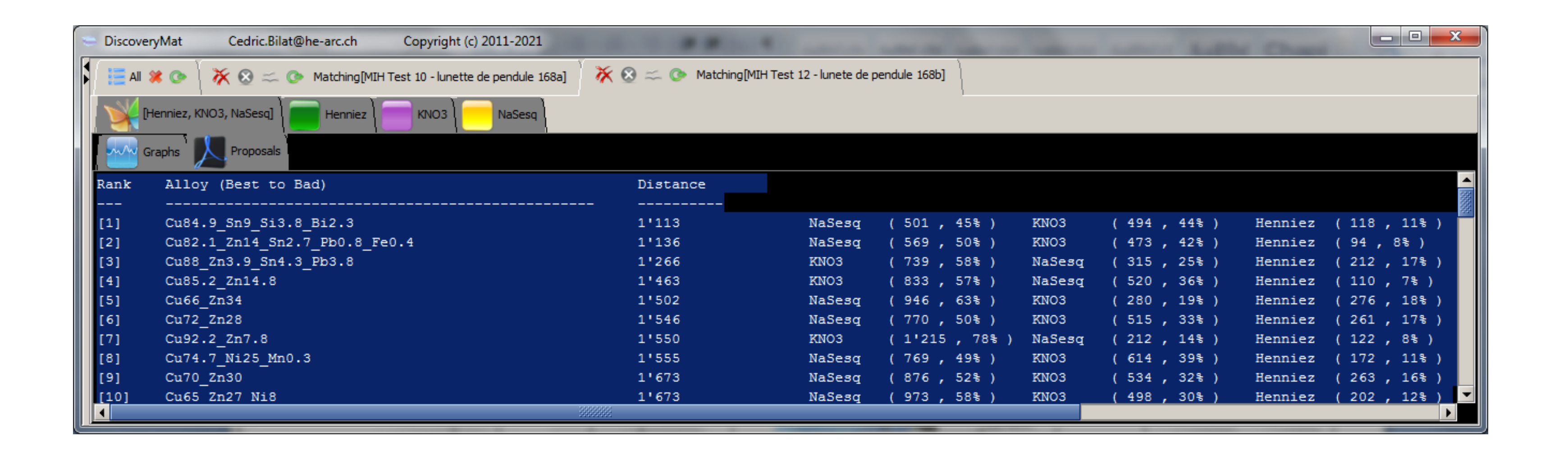

L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton à l'étain proche de l'alliage Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4. A noter que les caractéristiques des tracés de notre matériau sont les mêmes que celles des tracés du matériau précédent, à part la tache qui n'a pas pu être visualisée dans notre cas. Les formes des tracés sont éloignées de celles de nos tracés. Néanmoins, il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe0.4** (1er score).





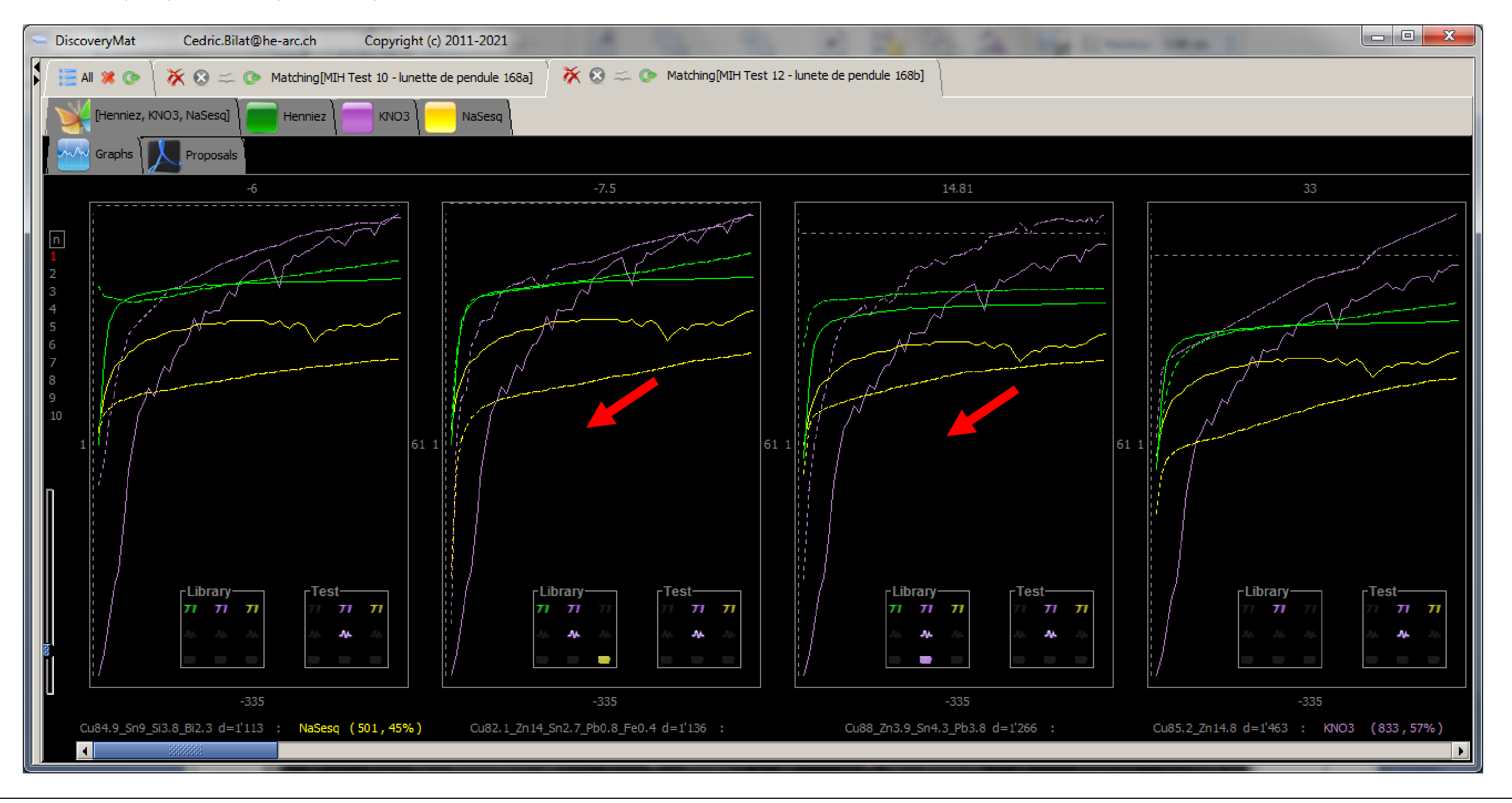

Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **168b** | **Ornement de cabinet** XXe s. L350mm l16mm e7mm | s/n | Réserve | Sur l'excroissance de la tranche | Laiton de fonderie (CuZn20-30 Sn) avec traitement de surface : la position retenue est sans traitement de surface. | Coulé en moule, meulage des bavures, cuivrage au bain. | CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe ou CuZn3.9Sn4.3Pb3.8 **(mauvais matching)**. |




| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'113 | NaSesq | ( 501 , 45% ) | KNO3 | ( 494 , 44% ) | Henniez | ( 118 , 11% ) |
| [2] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'136 | NaSesq | ( 569 , 50% ) | KNO3 | ( 473 , 42% ) | Henniez | ( 94 , 8% ) |
| [3] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 1'266 | KNO3 | ( 739 , 58% ) | NaSesq | ( 315 , 25% ) | Henniez | ( 212 , 17% ) |
| [4] | Cu85.2_Zn14.8 | 1'463 | KNO3 | ( 833 , 57% ) | NaSesq | ( 520 , 36% ) | Henniez | ( 110 , 7% ) |
| [5] | Cu66_Zn34 | 1'502 | NaSesq | ( 946 , 63% ) | KNO3 | ( 280 , 19% ) | Henniez | ( 276 , 18% ) |
| [6] | Cu72_Zn28 | 1'546 | NaSesq | ( 770 , 50% ) | KNO3 | ( 515 , 33% ) | Henniez | ( 261 , 17% ) |
| [7] | Cu92.2_Zn7.8 | 1'550 | KNO3 | ( 1'215 , 78% ) | NaSesq | ( 212 , 14% ) | Henniez | ( 122 , 8% ) |
| [8] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 1'555 | NaSesq | ( 769 , 49% ) | KNO3 | ( 614 , 39% ) | Henniez | ( 172 , 11% ) |
| [9] | Cu70_Zn30 | 1'673 | NaSesq | ( 876 , 52% ) | KNO3 | ( 534 , 32% ) | Henniez | ( 263 , 16% ) |
| [10] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'673 | NaSesq | ( 973 , 58% ) | KNO3 | ( 498 , 30% ) | Henniez | ( 202 , 12% ) |

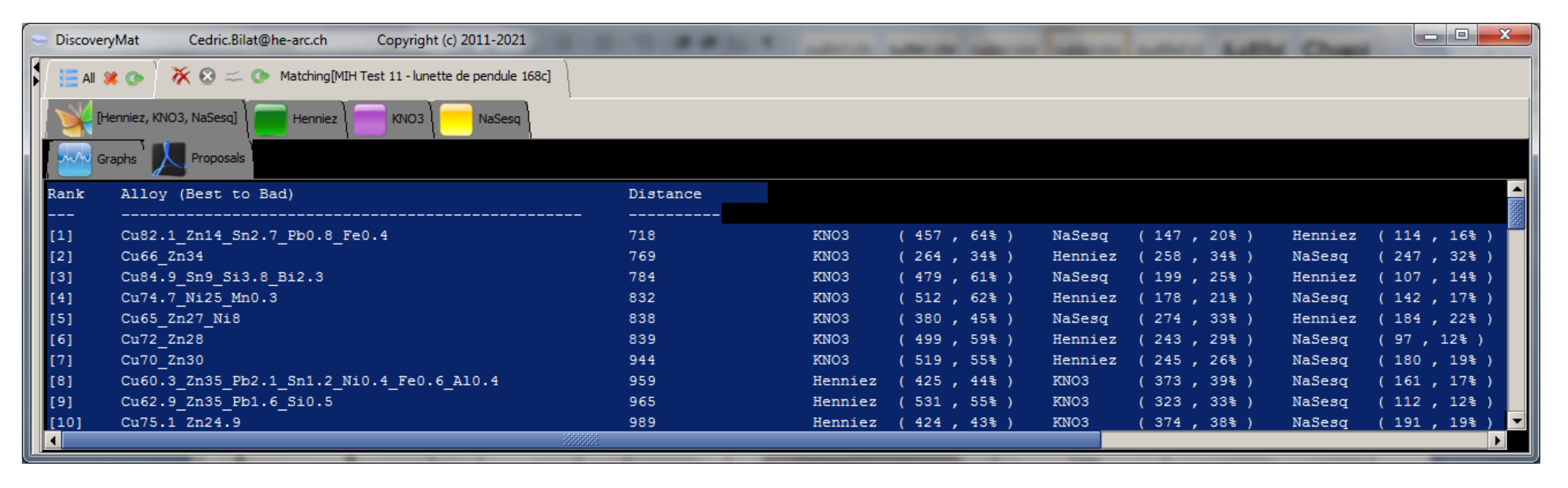
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze proche de l'alliage Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3. Les autres propositions sont des laitons (scores 4, 5, 6, 7 et 9), un bronze quaternaire (score 3), un cupro-nickel (score 8), un laiton à l'étain (score 2) ou un maillechort (score 10) peu probable pour le dernier. Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont assez importantes. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe0.4** (2$^{ème}$ score) ou **CuZn3.9Sn4.3Pb3.8** (3$^{ème}$ score) . La 1$^{ère}$ hypothèse serait la plus plausible d'après le diagnostic.






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 168c | **Fenêtre ornementale de cabinet de pendule,** XXe s. L158mm l62mm e6mm | s/n | Réserve | Verso de la lunette | Laiton de fonderie usinable (CuZn30 Sn). | Coulé en moule, limage de finition, fraisage des extrémités, assemblage par goupilles. | CuZn34 **(matching médiocre)** ou CuZn35Pb1.6Si (**assez mauvais matching**). |

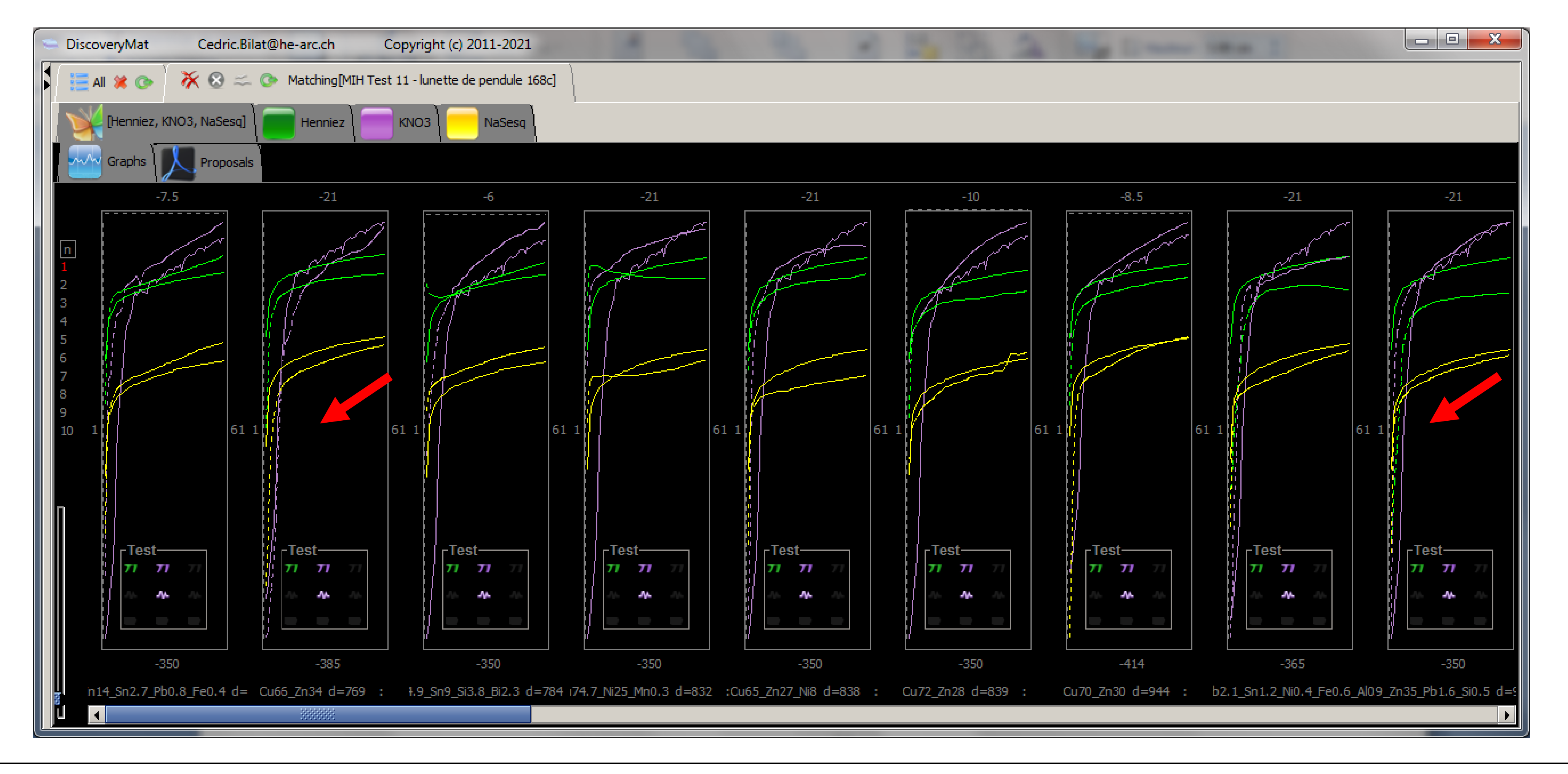



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 718 | KNO3 | ( 457 , 64% ) | NaSesq | ( 147 , 20% ) | Henniez | ( 114 , 16% ) |
| [2] | Cu66_Zn34 | 769 | KNO3 | ( 264 , 34% ) | Henniez | ( 258 , 34% ) | NaSesq | ( 247 , 32% ) |
| [3] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 784 | KNO3 | ( 479 , 61% ) | NaSesq | ( 199 , 25% ) | Henniez | ( 107 , 14% ) |
| [4] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 832 | KNO3 | ( 512 , 62% ) | Henniez | ( 178 , 21% ) | NaSesq | ( 142 , 17% ) |
| [5] | Cu65_Zn27_Ni8 | 838 | KNO3 | ( 380 , 45% ) | NaSesq | ( 274 , 33% ) | Henniez | ( 184 , 22% ) |
| [6] | Cu72_Zn28 | 839 | KNO3 | ( 499 , 59% ) | Henniez | ( 243 , 29% ) | NaSesq | ( 97 , 12% ) |
| [7] | Cu70_Zn30 | 944 | KNO3 | ( 519 , 55% ) | Henniez | ( 245 , 26% ) | NaSesq | ( 180 , 19% ) |
| [8] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 959 | Henniez | ( 425 , 44% ) | KNO3 | ( 373 , 39% ) | NaSesq | ( 161 , 17% ) |
| [9] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 965 | Henniez | ( 531 , 55% ) | KNO3 | ( 323 , 33% ) | NaSesq | ( 112 , 12% ) |
| [10] | Cu75.1_Zn24.9 | 989 | Henniez | ( 424 , 43% ) | KNO3 | ( 374 , 38% ) | NaSesq | ( 191 , 19% ) |

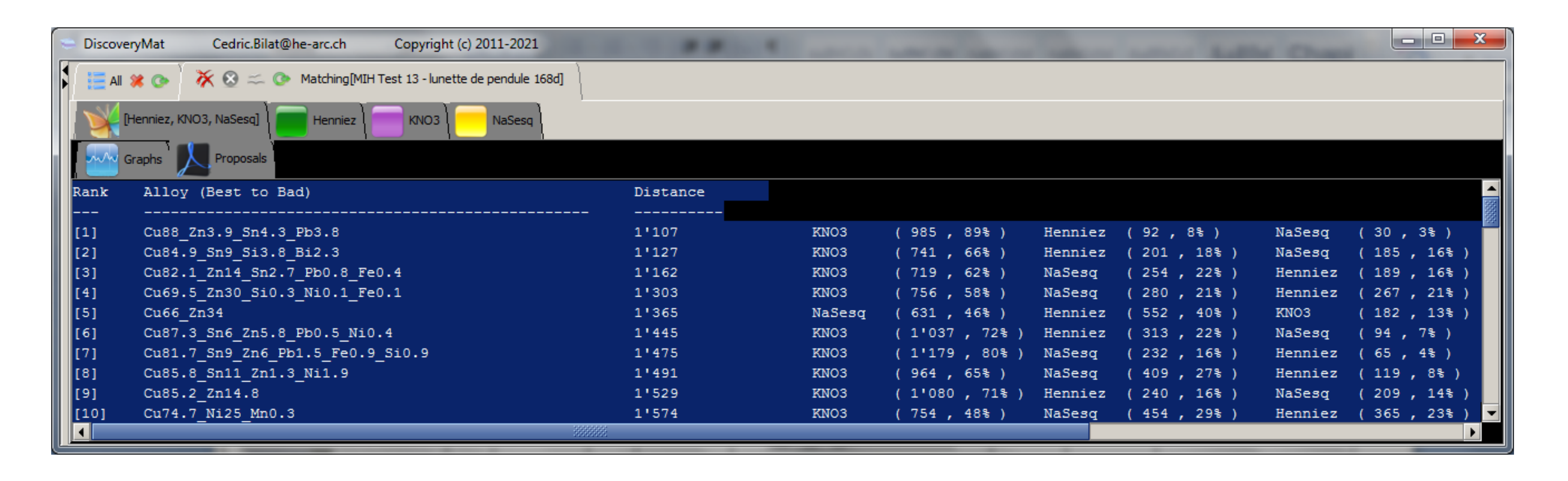




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton à l'étain proche de l'alliage Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4. Les autres propositions sont des laitons (scores 2, 6, 7 et 10), des laitons au plomb (scores 8 et 9), un bronze (score 3), un cupro-nickel (score 4) ou un maillechort (score 5) peu probables pour les deux derniers. Les fluctuations des potentiels en milieu KNO3 sont assez importantes. Du fait que là encore on devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), il semble judicieux de proposer comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn34** (2ème score) et **CuZn35Pb1.6Si0.5** (9ème score.



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 168d | **Barreau décoratif avec décor végétal** XIXe s. ? L419mm l15mm e5mm | s/n | Réserve | Sur la tranche | Laiton de fonderie usinable (CuZn20-30 Sn). | Coulé en moule, finition par limage, abrasion fine. | CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe **(mauvais matching)**. |

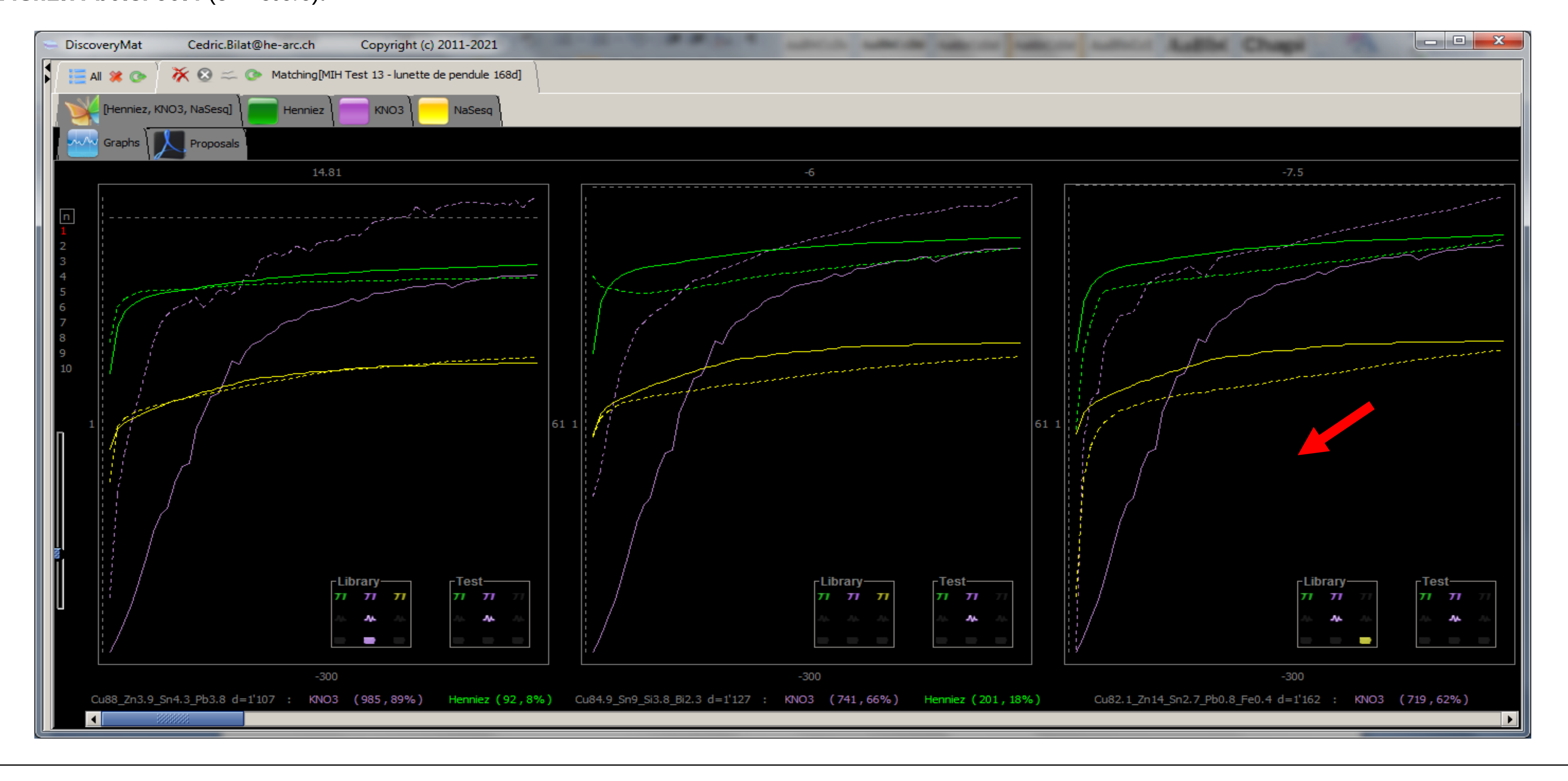



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 1'107 | KNO3 | ( 985 , 89% ) | Henniez | ( 92 , 8% ) | NaSesq | ( 30 , 3% ) |
| [2] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'127 | KNO3 | ( 741 , 66% ) | Henniez | ( 201 , 18% ) | NaSesq | ( 185 , 16% ) |
| [3] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'162 | KNO3 | ( 719 , 62% ) | NaSesq | ( 254 , 22% ) | Henniez | ( 189 , 16% ) |
| [4] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'303 | KNO3 | ( 756 , 58% ) | NaSesq | ( 280 , 21% ) | Henniez | ( 267 , 21% ) |
| [5] | Cu66_Zn34 | 1'365 | NaSesq | ( 631 , 46% ) | Henniez | ( 552 , 40% ) | KNO3 | ( 182 , 13% ) |
| [6] | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | 1'445 | KNO3 | ( 1'037 , 72% ) | Henniez | ( 313 , 22% ) | NaSesq | ( 94 , 7% ) |
| [7] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'475 | KNO3 | ( 1'179 , 80% ) | NaSesq | ( 232 , 16% ) | Henniez | ( 65 , 4% ) |
| [8] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 1'491 | KNO3 | ( 964 , 65% ) | NaSesq | ( 409 , 27% ) | Henniez | ( 119 , 8% ) |
| [9] | Cu85.2_Zn14.8 | 1'529 | KNO3 | ( 1'080 , 71% ) | Henniez | ( 240 , 16% ) | NaSesq | ( 209 , 14% ) |
| [10] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 1'574 | KNO3 | ( 754 , 48% ) | NaSesq | ( 454 , 29% ) | Henniez | ( 365 , 23% ) |





L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu84.9_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8. Les autres propositions sont des laitons (scores 4, 5 et 9), un laiton à l'étain (score 3), des bronzes (scores 2 et 8), un bronze au zinc (score 6), un bronze quaternaire (score 7) et un cupro-nickel (score 10) peu probable pour le dernier. On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. A noter que les caractéristiques des tracés de notre matériau sont les mêmes que celles des tracés de CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe0.4, à part la tache qui n'a pas pu être visualisée dans notre cas. Du fait que là encore on devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), il semble judicieux de proposer comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe0.4** (3ème score).

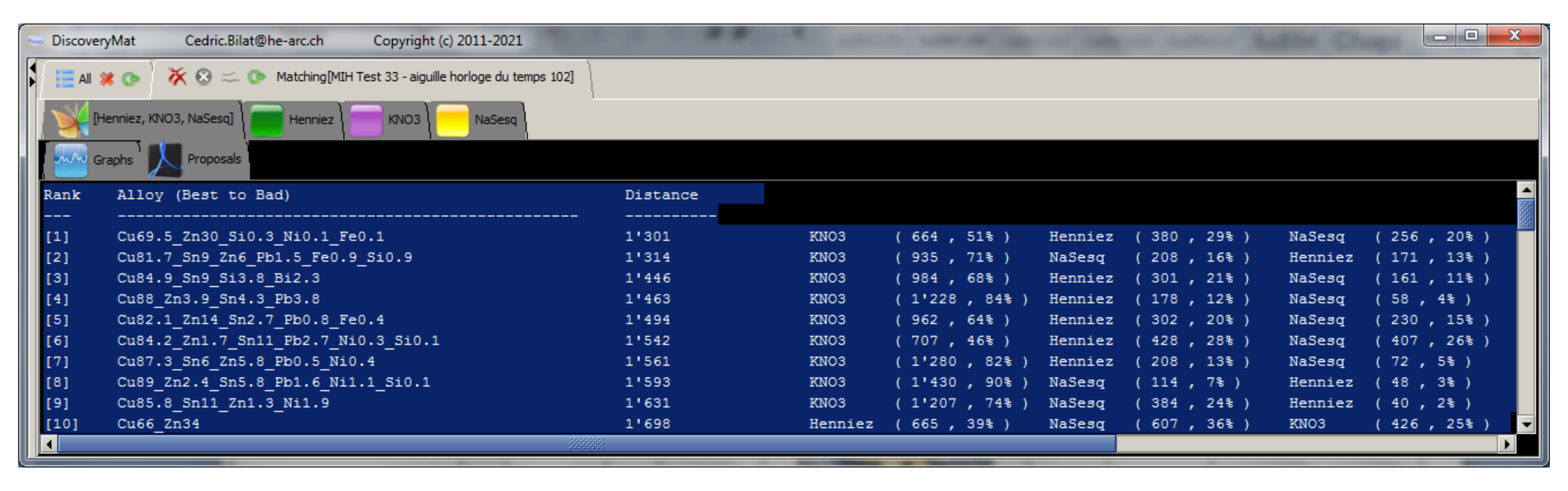





Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

## Groupe II

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **102** | Horloge du temple de la Sarraz, J.G Baer, 1931 **Aiguille** L77mm ∅20mm H15mm | s/n | Salle d' exposition | Sur la surface intérieure de l'aiguille | Bronze usinable. | Usinage (découpe de l'aiguille par sciage à la main dans une plaque laminée, puis calage du canon tourné dans une barre). | CuSn9Zn6Pb1.5Fe0.9Si0.9 ou CuZn30SiNiFe **(mauvais matching)**. |

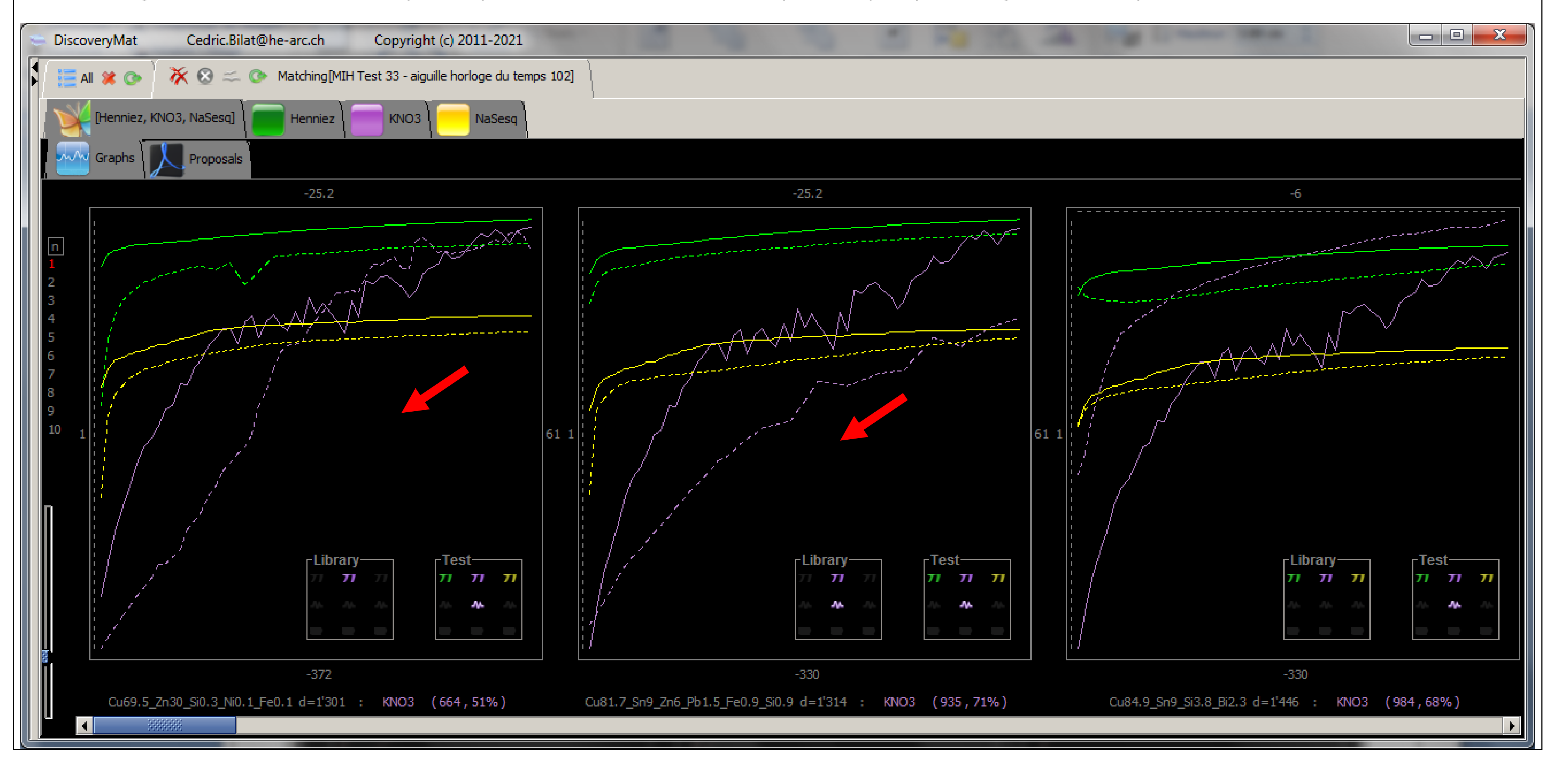



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'301 | KNO3 | ( 664 , 51% ) | Henniez | ( 380 , 29% ) | NaSesq | ( 256 , 20% ) |
| [2] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'314 | KNO3 | ( 935 , 71% ) | NaSesq | ( 208 , 16% ) | Henniez | ( 171 , 13% ) |
| [3] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'446 | KNO3 | ( 984 , 68% ) | Henniez | ( 301 , 21% ) | NaSesq | ( 161 , 11% ) |
| [4] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 1'463 | KNO3 | ( 1'228 , 84% ) | Henniez | ( 178 , 12% ) | NaSesq | ( 58 , 4% ) |
| [5] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'494 | KNO3 | ( 962 , 64% ) | Henniez | ( 302 , 20% ) | NaSesq | ( 230 , 15% ) |
| [6] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 1'542 | KNO3 | ( 707 , 46% ) | Henniez | ( 428 , 28% ) | NaSesq | ( 407 , 26% ) |
| [7] | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | 1'561 | KNO3 | ( 1'280 , 82% ) | Henniez | ( 208 , 13% ) | NaSesq | ( 72 , 5% ) |
| [8] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 1'593 | KNO3 | ( 1'430 , 90% ) | NaSesq | ( 114 , 7% ) | Henniez | ( 48 , 3% ) |
| [9] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 1'631 | KNO3 | ( 1'207 , 74% ) | NaSesq | ( 384 , 24% ) | Henniez | ( 40 , 2% ) |
| [10] | Cu66_Zn34 | 1'698 | Henniez | ( 665 , 39% ) | NaSesq | ( 607 , 36% ) | KNO3 | ( 426 , 25% ) |

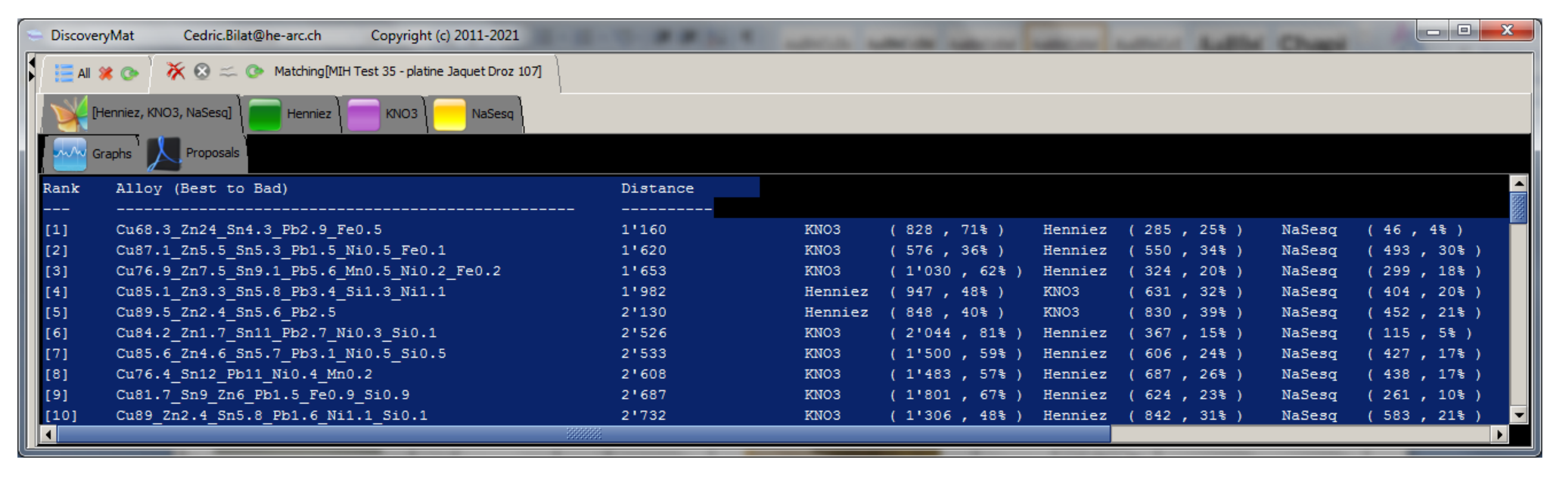




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton proche de l'alliage Cu69.5_Zn30_Si0.3_ Ni0.1_Fe0.1. Les autres propositions sont des bronzes quaternaires (scores 2, 4, 6 à 8), un laiton à l'étain (score 5), des bronzes (scores 3 et 9) et un laiton (score 10). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), de ce fait on peut proposer comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn30Si0.3Ni0.1Fe0.1** (1$^{er}$ score) ou **CuSn9Zn6Pb1.5Fe0.9Si0.9** (2$^{ème}$ score). D'après le diagnostic la 2$^{ème}$ option serait la meilleure.



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **107** | Mouvement Jaquet-Droz. XVIIIe s. **Platine** L130mm l100mm | IV - 423 | Réserve | Sur la surface interne de la platine | Laiton à l'étain. | Usinage pré-industriel (découpe dans une plaque laminée à partir d'un matériau relativement peu homogène, peut-être suite à une opération de deuxième fonderie). | CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe **(mauvais matching)**. |

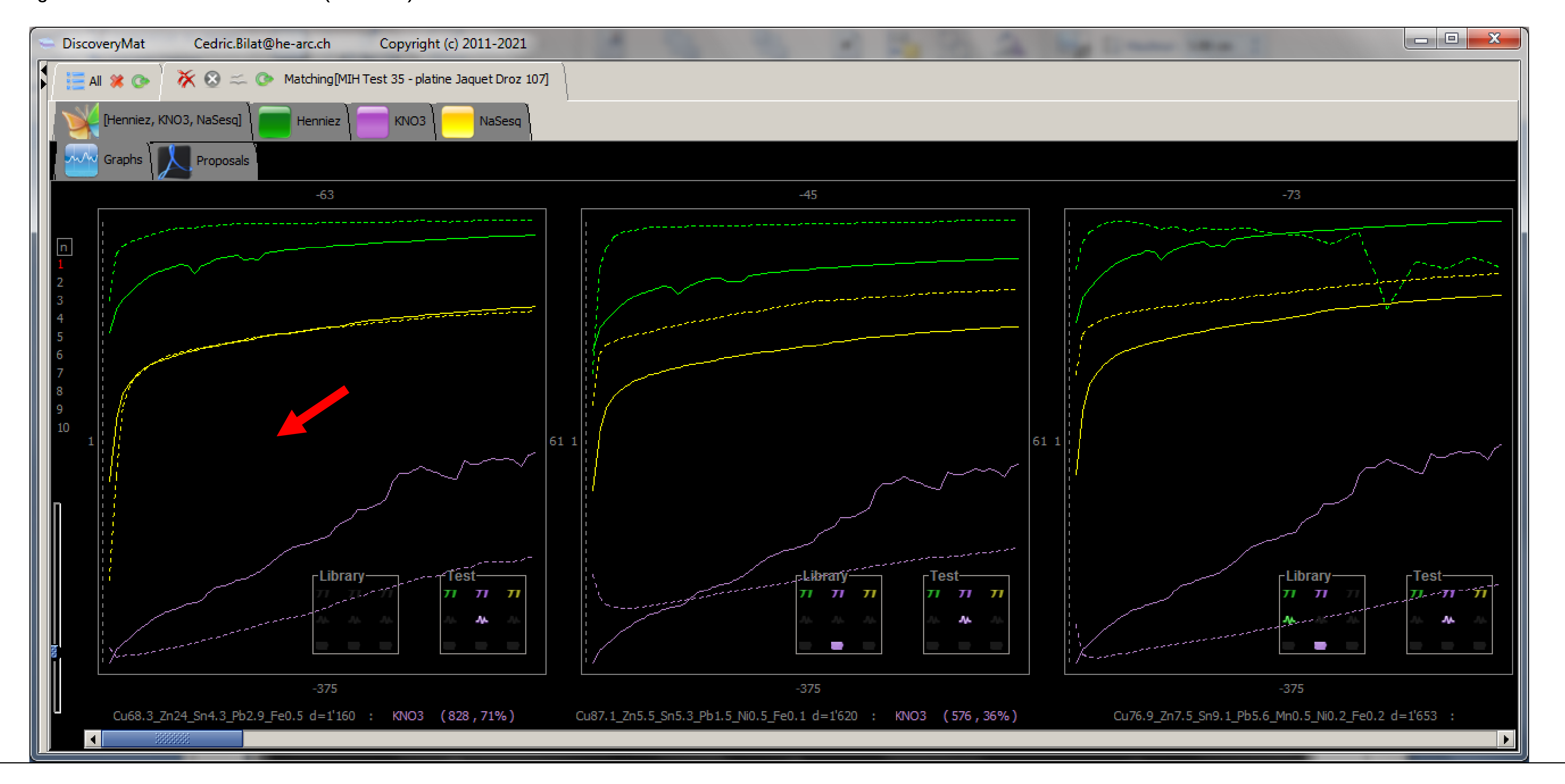



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu68.3_Zn24_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 | 1'160 | KNO3 | ( 828 , 71% ) | Henniez | ( 285 , 25% ) | NaSesq | ( 46 , 4% ) |
| [2] | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 | 1'620 | KNO3 | ( 576 , 36% ) | Henniez | ( 550 , 34% ) | NaSesq | ( 493 , 30% ) |
| [3] | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | 1'653 | KNO3 | ( 1'030 , 62% ) | Henniez | ( 324 , 20% ) | NaSesq | ( 299 , 18% ) |
| [4] | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1 | 1'982 | Henniez | ( 947 , 48% ) | KNO3 | ( 631 , 32% ) | NaSesq | ( 404 , 20% ) |
| [5] | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 | 2'130 | Henniez | ( 848 , 40% ) | KNO3 | ( 830 , 39% ) | NaSesq | ( 452 , 21% ) |
| [6] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 2'526 | KNO3 | ( 2'044 , 81% ) | Henniez | ( 367 , 15% ) | NaSesq | ( 115 , 5% ) |
| [7] | Cu85.6_Zn4.6_Sn5.7_Pb3.1_Ni0.5_Si0.5 | 2'533 | KNO3 | ( 1'500 , 59% ) | Henniez | ( 606 , 24% ) | NaSesq | ( 427 , 17% ) |
| [8] | Cu76.4_Sn12_Pb11_Ni0.4_Mn0.2 | 2'608 | KNO3 | ( 1'483 , 57% ) | Henniez | ( 687 , 26% ) | NaSesq | ( 438 , 17% ) |
| [9] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 2'687 | KNO3 | ( 1'801 , 67% ) | Henniez | ( 624 , 23% ) | NaSesq | ( 261 , 10% ) |
| [10] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 2'732 | KNO3 | ( 1'306 , 48% ) | Henniez | ( 842 , 31% ) | NaSesq | ( 583 , 21% ) |

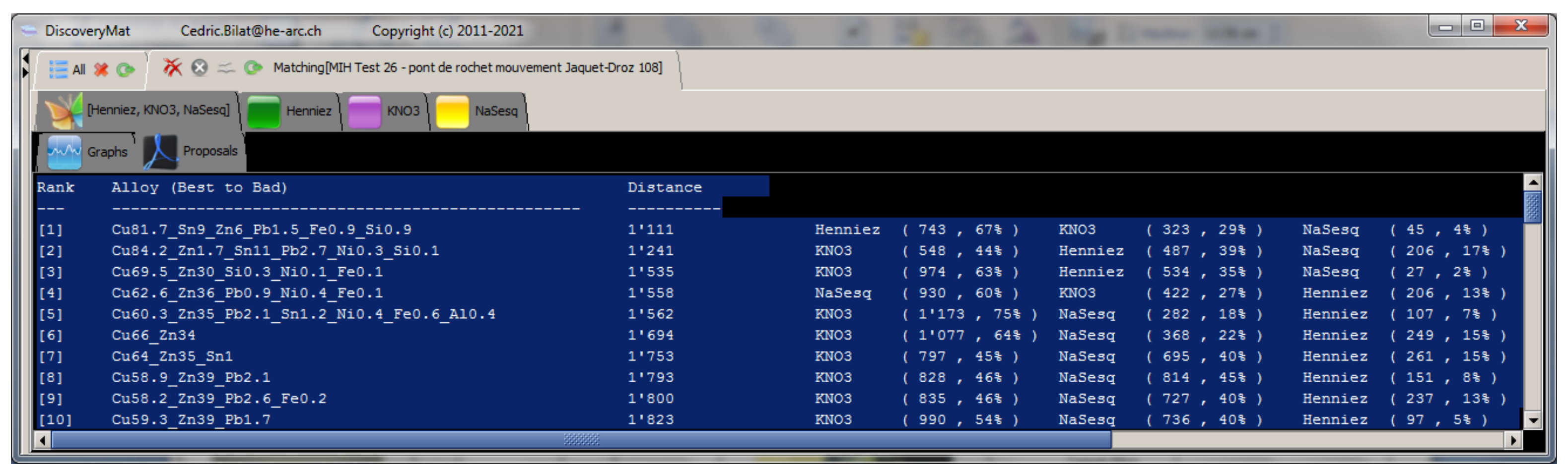




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu88_Zn24_Sn4.3_Pb2.9. Les autres propositions sont d'autres bronzes quaternaires (scores 2 à 7, 9 et 10) et un bronze au plomb (score 8). On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe0.5** (1er score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **108** | Mouvement Jaquet-Droz. XVIIIe s. **Pont du rochet** ∅30mm | IV - 423 | Réserve | Sur la surface du pont du rochet | Laiton à l'étain. | Usinage pré-industriel. (découpe dans une plaque laminée à partir d'un matériau relativement peu homogène, peut-être suite à une opération de deuxième fonderie). | CuZn36PbNiFe ou CuZn34 **(très mauvais matching)**. |

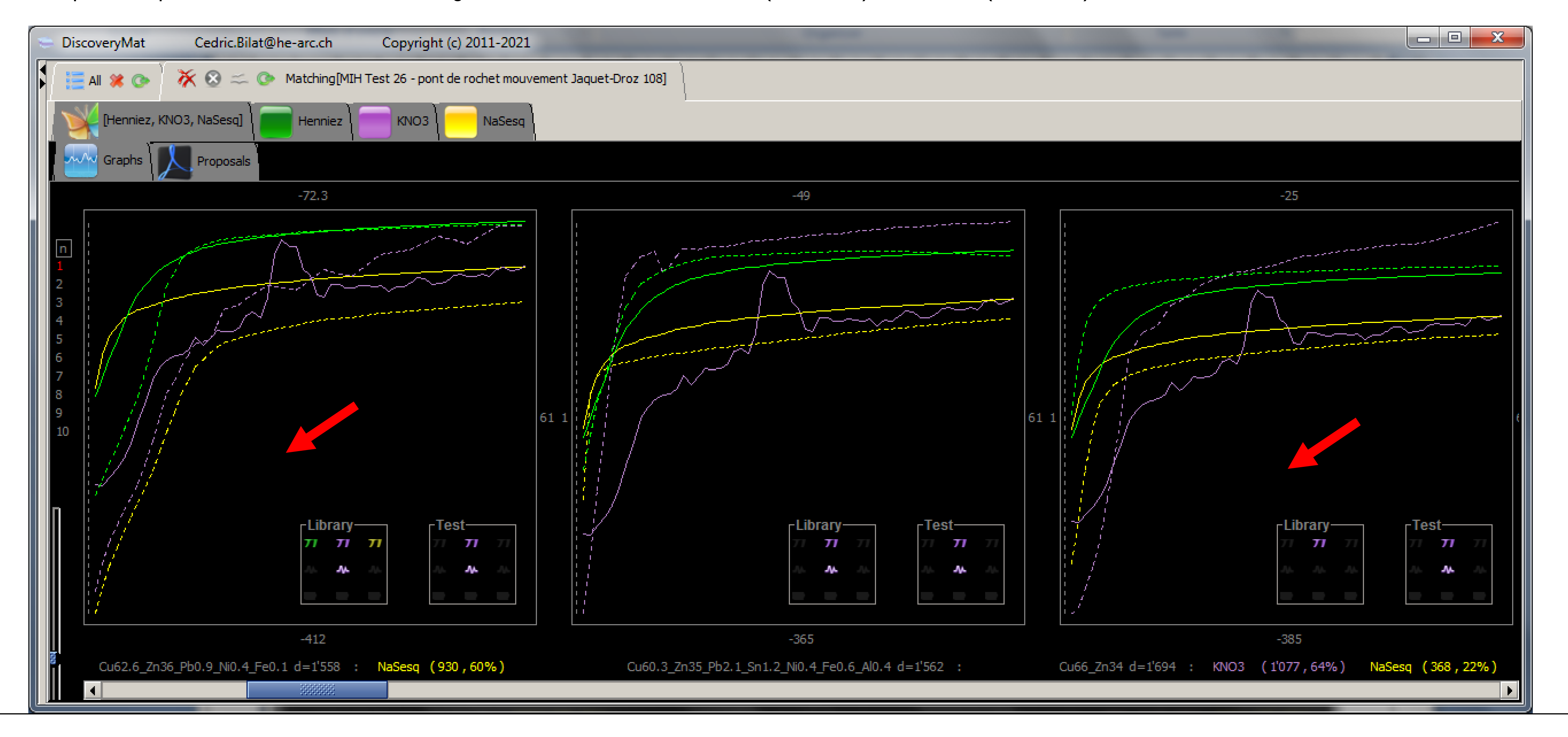



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'111 | Henniez | ( 743 , 67% ) | KNO3 | ( 323 , 29% ) | NaSesq | ( 45 , 4% ) |
| [2] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 1'241 | KNO3 | ( 548 , 44% ) | Henniez | ( 487 , 39% ) | NaSesq | ( 206 , 17% ) |
| [3] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'535 | KNO3 | ( 974 , 63% ) | Henniez | ( 534 , 35% ) | NaSesq | ( 27 , 2% ) |
| [4] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 1'558 | NaSesq | ( 930 , 60% ) | KNO3 | ( 422 , 27% ) | Henniez | ( 206 , 13% ) |
| [5] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 1'562 | KNO3 | ( 1'173 , 75% ) | NaSesq | ( 282 , 18% ) | Henniez | ( 107 , 7% ) |
| [6] | Cu66_Zn34 | 1'694 | KNO3 | ( 1'077 , 64% ) | NaSesq | ( 368 , 22% ) | Henniez | ( 249 , 15% ) |
| [7] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'753 | KNO3 | ( 797 , 45% ) | NaSesq | ( 695 , 40% ) | Henniez | ( 261 , 15% ) |
| [8] | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | 1'793 | KNO3 | ( 828 , 46% ) | NaSesq | ( 814 , 45% ) | Henniez | ( 151 , 8% ) |
| [9] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 1'800 | KNO3 | ( 835 , 46% ) | NaSesq | ( 727 , 40% ) | Henniez | ( 237 , 13% ) |
| [10] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 1'823 | KNO3 | ( 990 , 54% ) | NaSesq | ( 736 , 40% ) | Henniez | ( 97 , 5% ) |

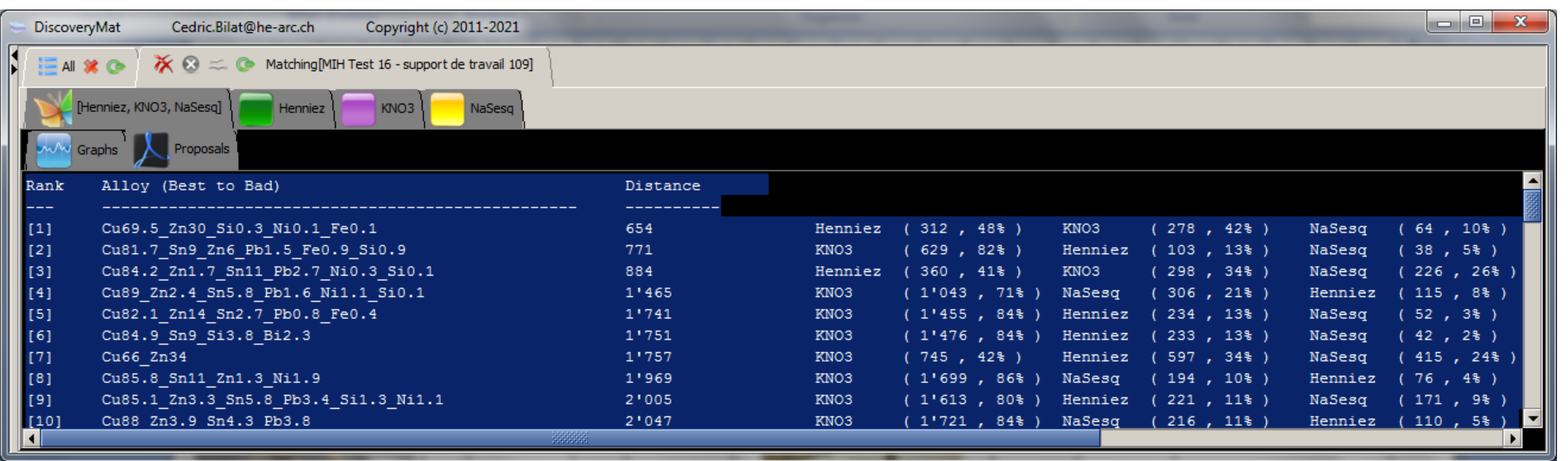




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9. Les autres propositions sont des laitons (scores 3 et 6), un autre bronze quaternaire (score 2), des laitons au plomb (scores 4, 5, 8 à 10) et un laiton à l'étain (score 7). On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous). Deux compositions peuvent être proposées comme compositions proches de notre matériau. Il s'agit de **CuZn36Pb0.9Ni0.4Fe0.1** (4$^{ème}$ score) et **CuZn34** (6$^{ème}$ score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **109** | Support de travail dit « main », XVIIIe s. **Tige** L64mm e25mm | s/n | Réserve | Sur un des pieds | Laiton fait par une métallurgie ancienne, CuZn 35-45, avec présence possible de de Pb, S, P. | Tournage, moletage, découpe à la scie à main, limage, perçage, taraudage. | CuZn14Sn2.7PbFe **(très mauvais matching)**. |

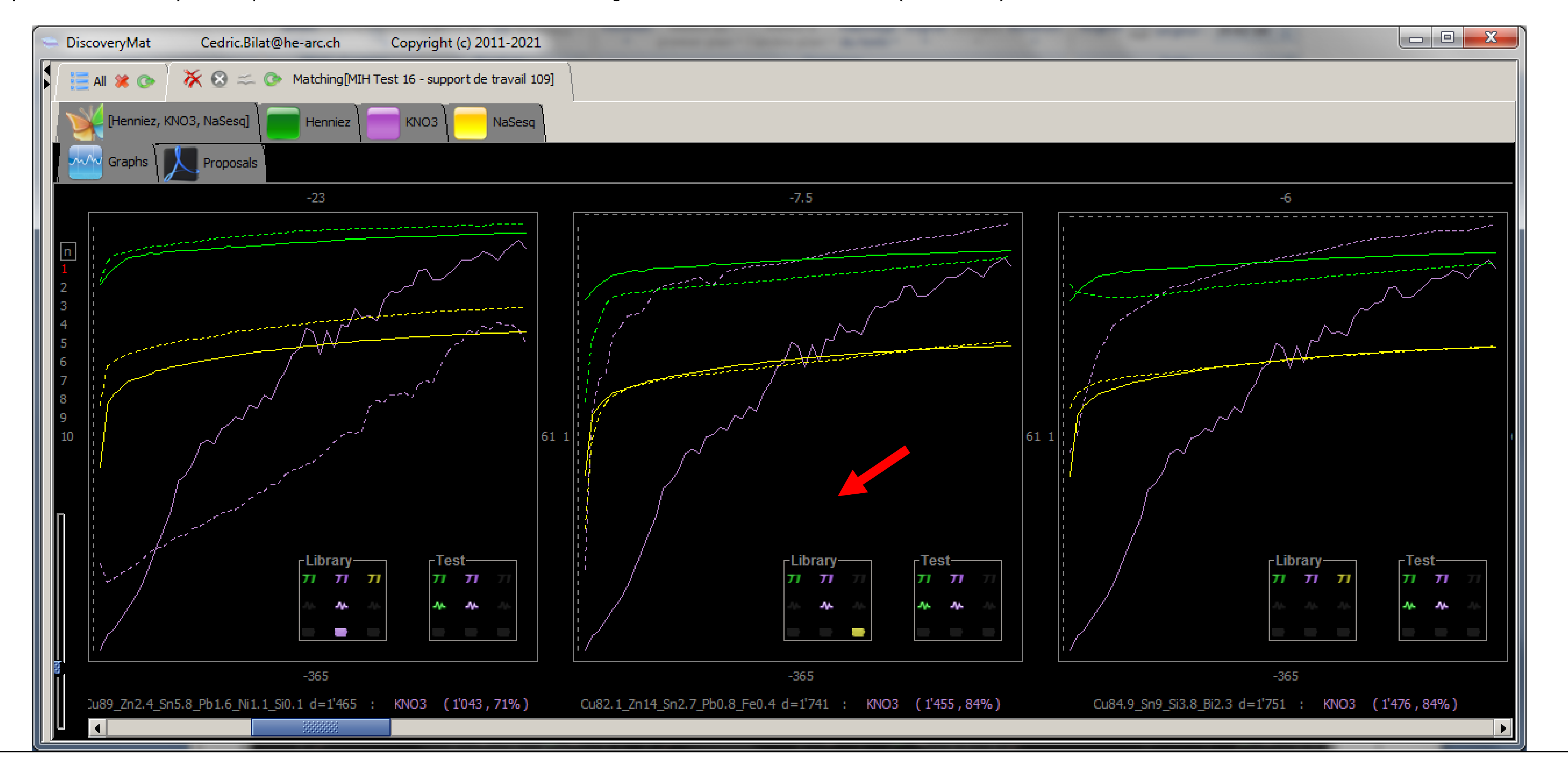



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 654 | Henniez | ( 312 , 48% ) | KNO3 | ( 278 , 42% ) | NaSesq | ( 64 , 10% ) |
| [2] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 771 | KNO3 | ( 629 , 82% ) | Henniez | ( 103 , 13% ) | NaSesq | ( 38 , 5% ) |
| [3] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 884 | Henniez | ( 360 , 41% ) | KNO3 | ( 298 , 34% ) | NaSesq | ( 226 , 26% ) |
| [4] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 1'465 | KNO3 | ( 1'043 , 71% ) | NaSesq | ( 306 , 21% ) | Henniez | ( 115 , 8% ) |
| [5] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'741 | KNO3 | ( 1'455 , 84% ) | Henniez | ( 234 , 13% ) | NaSesq | ( 52 , 3% ) |
| [6] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'751 | KNO3 | ( 1'476 , 84% ) | Henniez | ( 233 , 13% ) | NaSesq | ( 42 , 2% ) |
| [7] | Cu66_Zn34 | 1'757 | KNO3 | ( 745 , 42% ) | Henniez | ( 597 , 34% ) | NaSesq | ( 415 , 24% ) |
| [8] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 1'969 | KNO3 | ( 1'699 , 86% ) | NaSesq | ( 194 , 10% ) | Henniez | ( 76 , 4% ) |
| [9] | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1 | 2'005 | KNO3 | ( 1'613 , 80% ) | Henniez | ( 221 , 11% ) | NaSesq | ( 171 , 9% ) |
| [10] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 2'047 | KNO3 | ( 1'721 , 84% ) | NaSesq | ( 216 , 11% ) | Henniez | ( 110 , 5% ) |

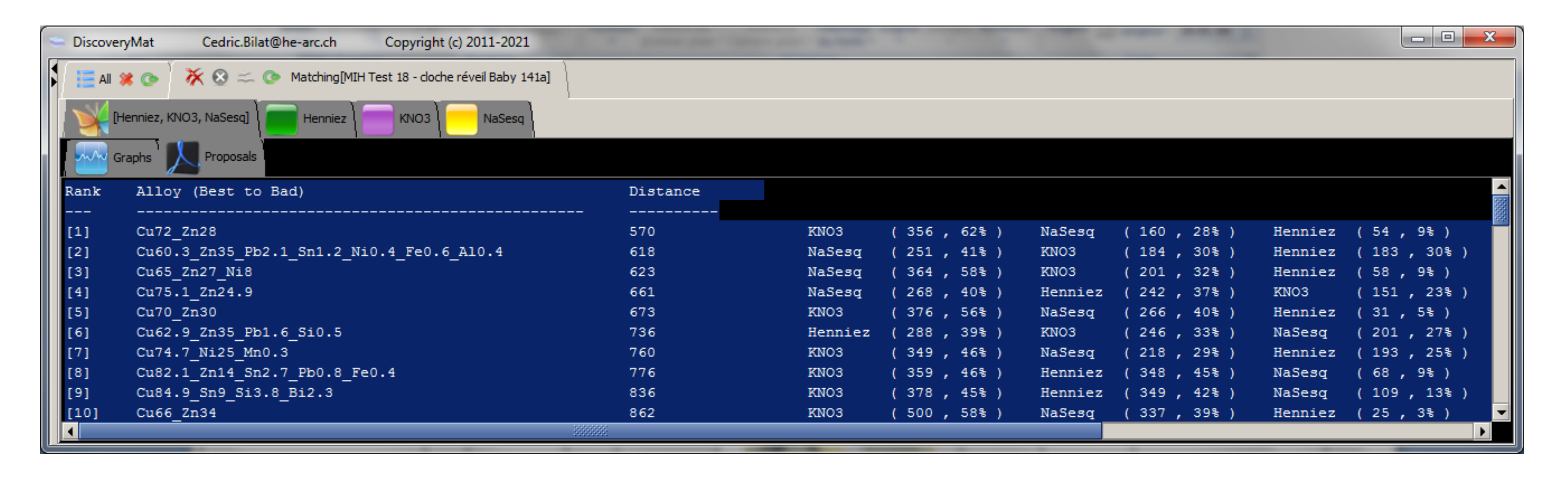




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton proche de l'alliage Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.3_Fe0.1. Les autres propositions sont des bronzes quaternaires (scores 2 à 4, 9 et 10), un laiton à l'étain (score 5), des bronzes (scores 6 et 8) et un laiton (score 7). On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux, sur la base du diagnostic, de proposer comme composition proche de notre matériau celle de l' alliage **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe0.4** (5ème score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **141a** | Réveil baby à chiffres arabes. XXe s. **Cloche sous croisillon** ∅58mm H40mm | s/n | Dépôt, compactus, étagère n° 10.1.3 | A l'intérieur de la cloche | Laiton d'emboutissage avec 30% de Zn en moyenne. Peu ou pas de Pb. | Plaque laminée, puis découpe à la presse, emboutissage et recouvrement par un cuivrage au bain. | CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl **(assez bon matching)**. |




| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu72_Zn28 | 570 | KNO3 | ( 356 , 62% ) | NaSesq | ( 160 , 28% ) | Henniez | ( 54 , 9% ) |
| [2] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 618 | NaSesq | ( 251 , 41% ) | KNO3 | ( 184 , 30% ) | Henniez | ( 183 , 30% ) |
| [3] | Cu65_Zn27_Ni8 | 623 | NaSesq | ( 364 , 58% ) | KNO3 | ( 201 , 32% ) | Henniez | ( 58 , 9% ) |
| [4] | Cu75.1_Zn24.9 | 661 | NaSesq | ( 268 , 40% ) | Henniez | ( 242 , 37% ) | KNO3 | ( 151 , 23% ) |
| [5] | Cu70_Zn30 | 673 | KNO3 | ( 376 , 56% ) | NaSesq | ( 266 , 40% ) | Henniez | ( 31 , 5% ) |
| [6] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 736 | Henniez | ( 288 , 39% ) | KNO3 | ( 246 , 33% ) | NaSesq | ( 201 , 27% ) |
| [7] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 760 | KNO3 | ( 349 , 46% ) | NaSesq | ( 218 , 29% ) | Henniez | ( 193 , 25% ) |
| [8] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 776 | KNO3 | ( 359 , 46% ) | Henniez | ( 348 , 45% ) | NaSesq | ( 68 , 9% ) |
| [9] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 836 | KNO3 | ( 378 , 45% ) | Henniez | ( 349 , 42% ) | NaSesq | ( 109 , 13% ) |
| [10] | Cu66_Zn34 | 862 | KNO3 | ( 500 , 58% ) | NaSesq | ( 337 , 39% ) | Henniez | ( 25 , 3% ) |





L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton proche de l'alliage Cu72_Zn28. Les autres propositions sont d'autres laitons (scores 4, 5 et 10), des laitons au plomb (scores 2 et 6), un laiton à l'étain (score 8), un bronze (score 9), un maillechort (score 3) et un cupro-nickel (score 7) peu probables pour les deux derniers. On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, à partir du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn35Pb2.1Sn1.2Ni0.4Fe0.6Al0.4** (2ème score).

DiscoveryMat Cedric.Bilat@he-arc.ch Copyright (c) 2011-2021

All Matching[MIH Test 18 - cloche réveil Baby 141a]

[Henniez, KNO3, NaSesq] Henniez KNO3 NaSesq

Graphs Proposals

-10 -42.4 -39

n 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

1 61 1 61 1

Library Test Library Test Library Test

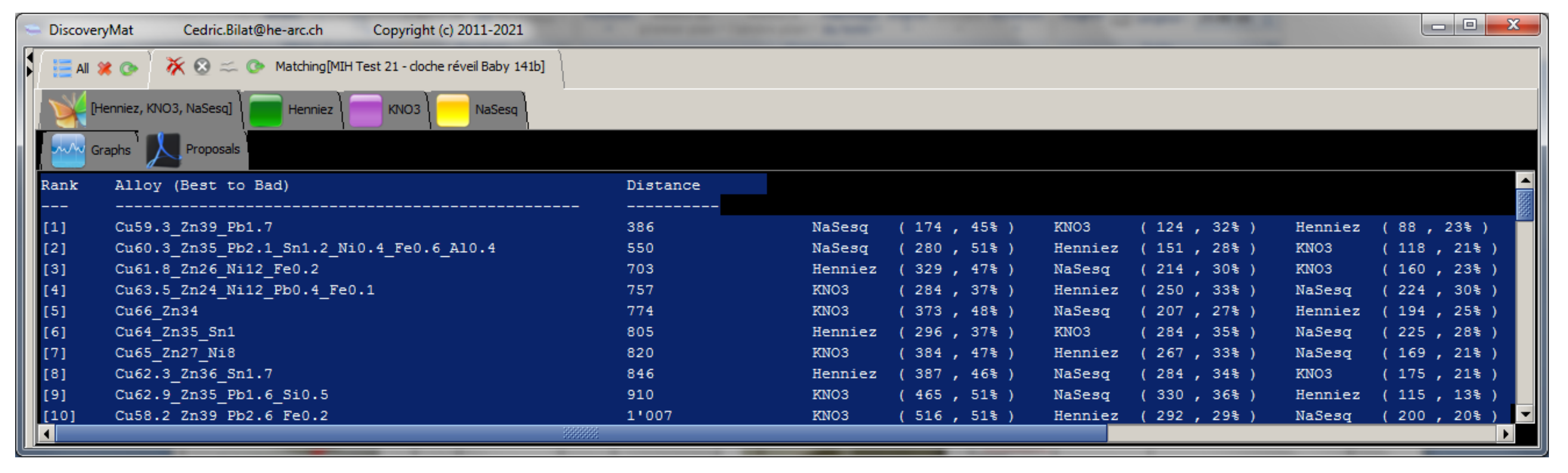
-237 -365 -336

Cu72_Zn28 d=570 : KNO3 (356 , 62%) NaSesq (160 , 28%) Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 d=618 : NaSesq (251 , 41%) Cu65_Zn27_Ni8 d=623 : NaSesq (364 , 58%) KNO3 (201 , 32%)



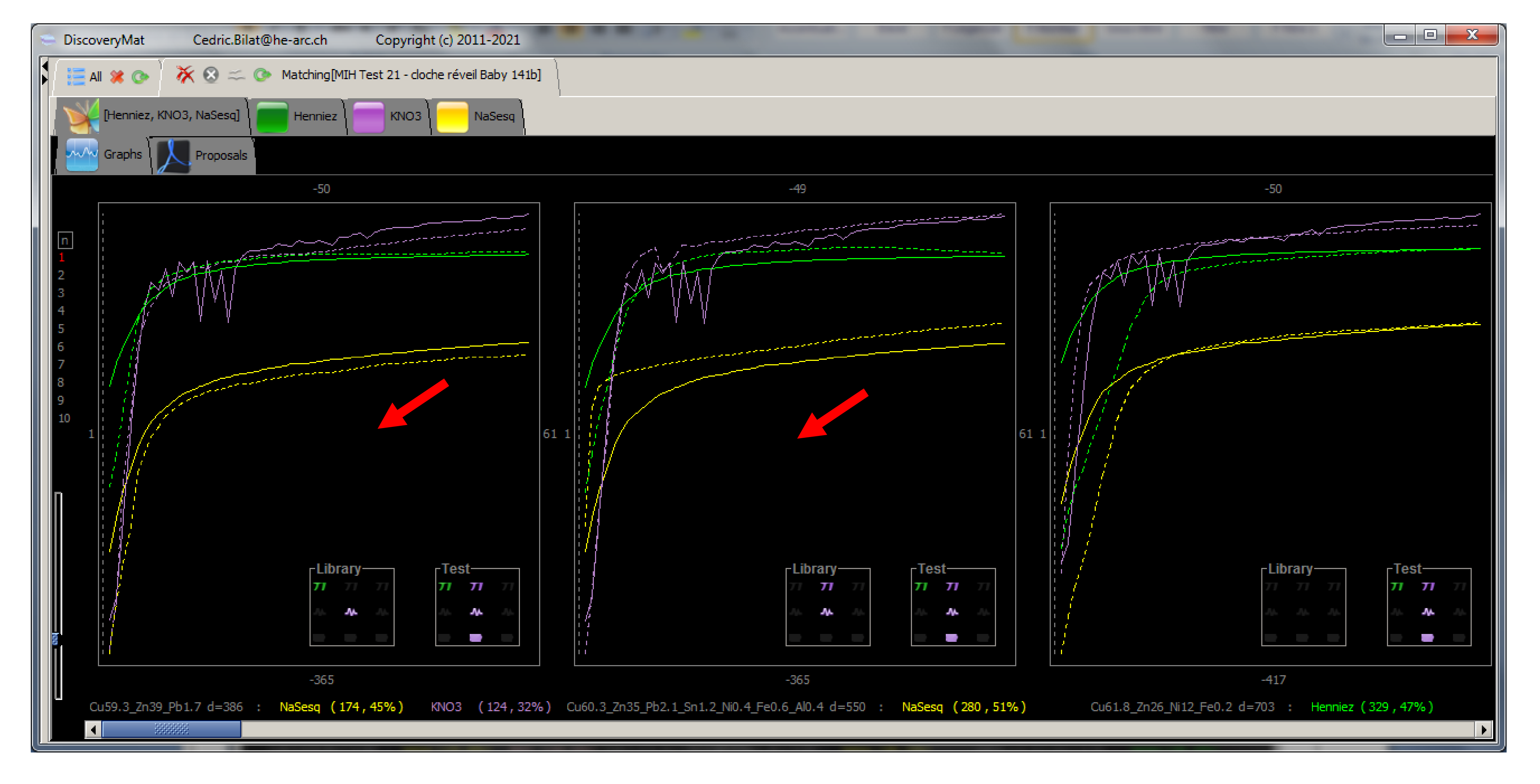


| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **141b** | Réveil baby à chiffres arabes, début XXe s. **Boîtier** ∅127mm H205mm L60.5mm | s/n | Dépôt, compactus, étagère n° 10.1.3 | Partie inférieure du boitier du réveil | Laiton de travail à froid avec 30-35% de Zn et peut-être un peu de Pb (1 à 2%). Le matériau a mal réagi à l'emboutis-sage, présence de fissure. | Plaque laminée, puis découpe à la presse, emboutis-sage. | CuZn39Pb1.7 **(bon matching)** ou CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl **(assez bon matching)**. |

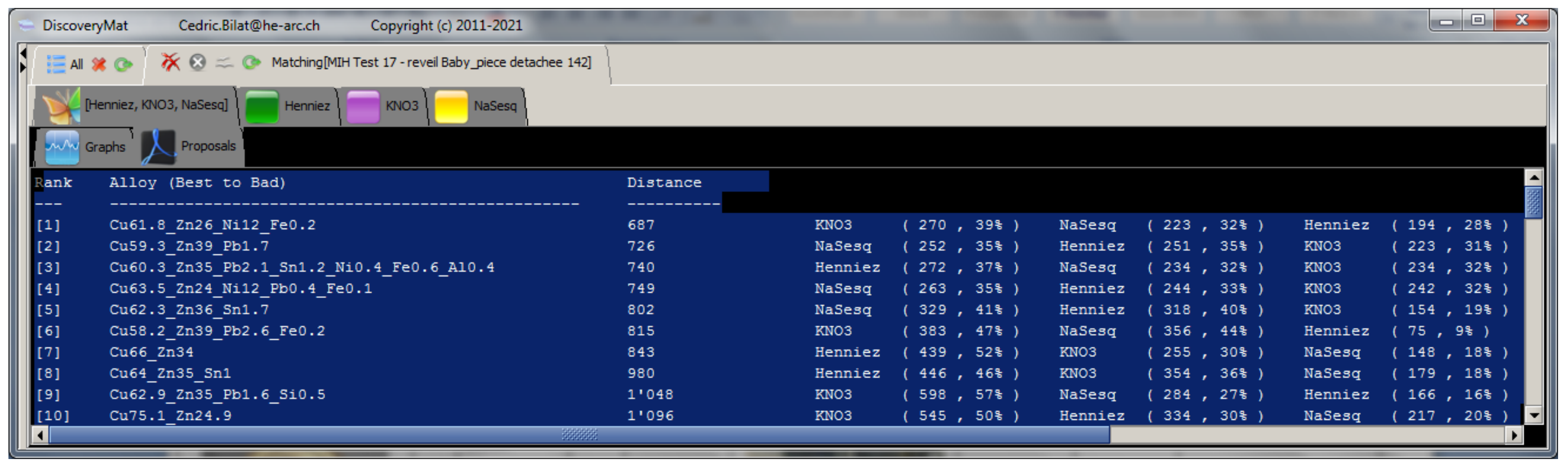



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 386 | NaSesq | ( 174 , 45% ) | KNO3 | ( 124 , 32% ) | Henniez | ( 88 , 23% ) |
| [2] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 550 | NaSesq | ( 280 , 51% ) | Henniez | ( 151 , 28% ) | KNO3 | ( 118 , 21% ) |
| [3] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 703 | Henniez | ( 329 , 47% ) | NaSesq | ( 214 , 30% ) | KNO3 | ( 160 , 23% ) |
| [4] | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | 757 | KNO3 | ( 284 , 37% ) | Henniez | ( 250 , 33% ) | NaSesq | ( 224 , 30% ) |
| [5] | Cu66_Zn34 | 774 | KNO3 | ( 373 , 48% ) | NaSesq | ( 207 , 27% ) | Henniez | ( 194 , 25% ) |
| [6] | Cu64_Zn35_Sn1 | 805 | Henniez | ( 296 , 37% ) | KNO3 | ( 284 , 35% ) | NaSesq | ( 225 , 28% ) |
| [7] | Cu65_Zn27_Ni8 | 820 | KNO3 | ( 384 , 47% ) | Henniez | ( 267 , 33% ) | NaSesq | ( 169 , 21% ) |
| [8] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 846 | Henniez | ( 387 , 46% ) | NaSesq | ( 284 , 34% ) | KNO3 | ( 175 , 21% ) |
| [9] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 910 | KNO3 | ( 465 , 51% ) | NaSesq | ( 330 , 36% ) | Henniez | ( 115 , 13% ) |
| [10] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 1'007 | KNO3 | ( 516 , 51% ) | Henniez | ( 292 , 29% ) | NaSesq | ( 200 , 20% ) |

L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu59.3_Zn39_Pb1.7. Les autres propositions sont d'autres laitons au plomb (scores 2, 9 et 10), des laitons à l'étain (scores 6 et 8), un laiton (score 5) et des maillechort (scores 3, 4 et 7) peu probables pour les derniers. On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. Du fait que là encore on devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn39Pb1.7** (1er score) ou **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (2ème score).

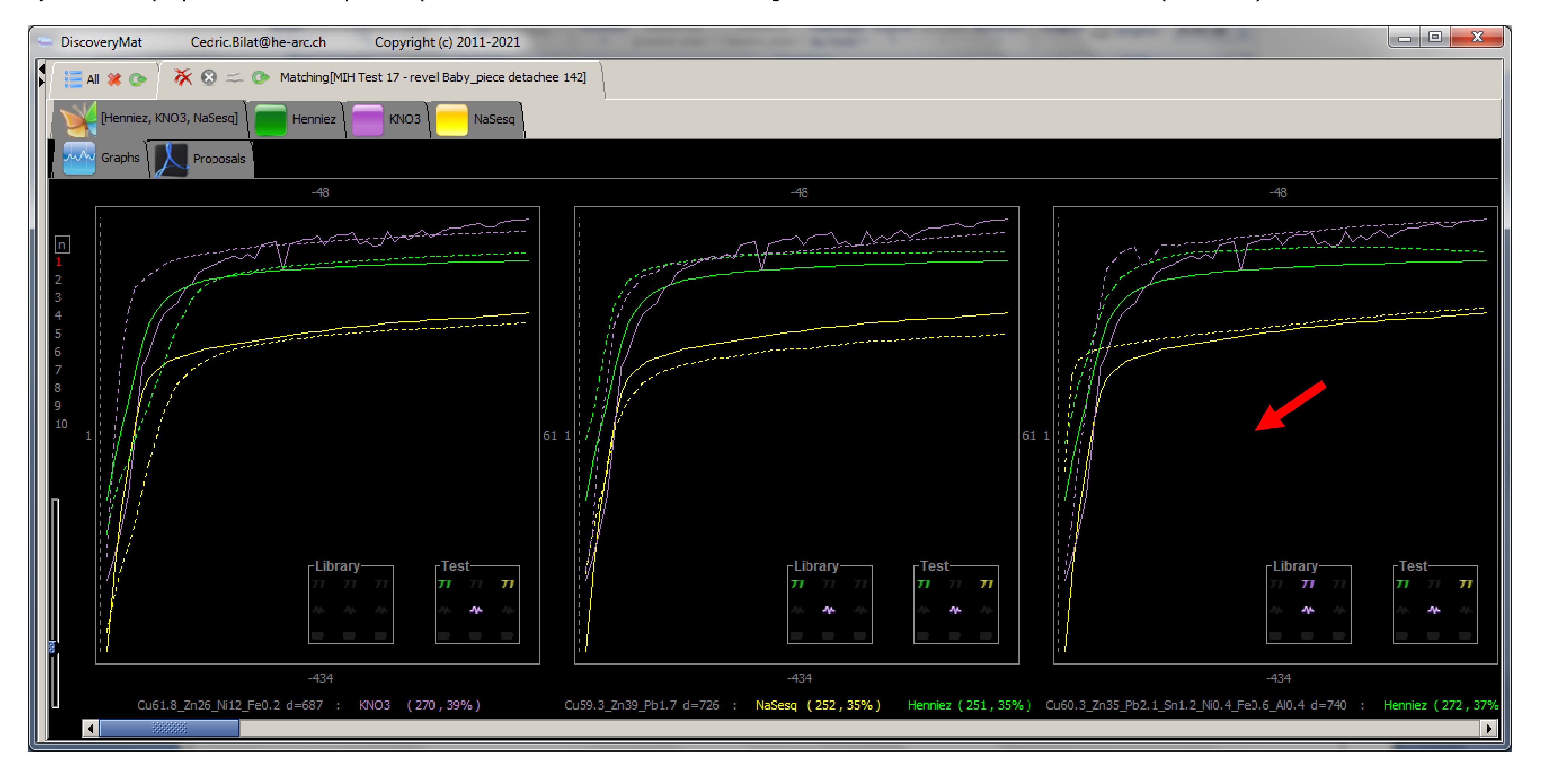


| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **142** | **Fond (pièce détachée) d'un réveil Baby** avec marque gravée à la main d'une révision : « EF 19.Sept.1912 » ∅130mm l10mm | s/n | Dépôt, compactus, étagère n° 10.1.3 | Sur l'arrière | Laiton d'emboutissage CuZn30-35. | Découpe et emboutissage à la presse. | CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl (**matching médiocre**). |

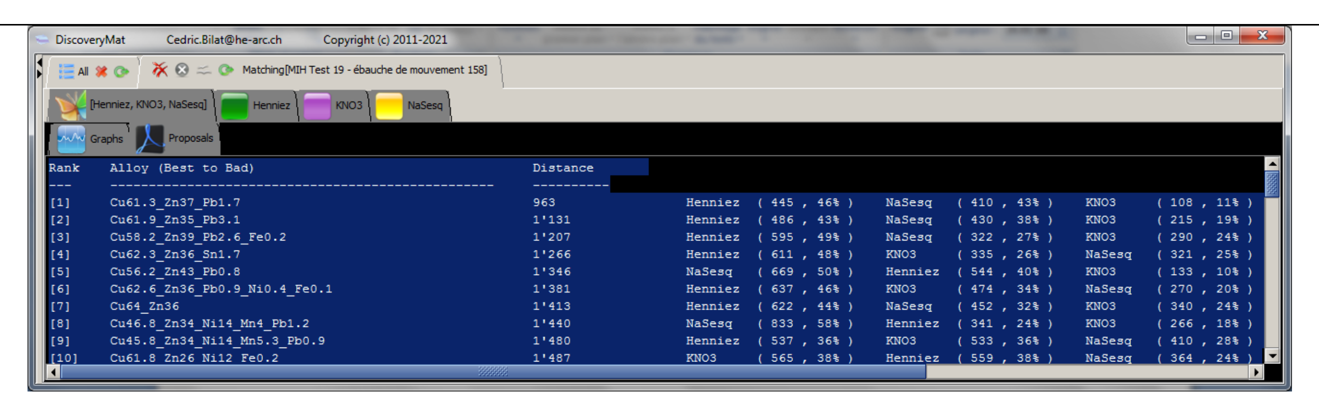



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 687 | KNO3 | ( 270 , 39% ) | NaSesq | ( 223 , 32% ) | Henniez | ( 194 , 28% ) |
| [2] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 726 | NaSesq | ( 252 , 35% ) | Henniez | ( 251 , 35% ) | KNO3 | ( 223 , 31% ) |
| [3] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 740 | Henniez | ( 272 , 37% ) | NaSesq | ( 234 , 32% ) | KNO3 | ( 234 , 32% ) |
| [4] | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | 749 | NaSesq | ( 263 , 35% ) | Henniez | ( 244 , 33% ) | KNO3 | ( 242 , 32% ) |
| [5] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 802 | NaSesq | ( 329 , 41% ) | Henniez | ( 318 , 40% ) | KNO3 | ( 154 , 19% ) |
| [6] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 815 | KNO3 | ( 383 , 47% ) | NaSesq | ( 356 , 44% ) | Henniez | ( 75 , 9% ) |
| [7] | Cu66_Zn34 | 843 | Henniez | ( 439 , 52% ) | KNO3 | ( 255 , 30% ) | NaSesq | ( 148 , 18% ) |
| [8] | Cu64_Zn35_Sn1 | 980 | Henniez | ( 446 , 46% ) | KNO3 | ( 354 , 36% ) | NaSesq | ( 179 , 18% ) |
| [9] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 1'048 | KNO3 | ( 598 , 57% ) | NaSesq | ( 284 , 27% ) | Henniez | ( 166 , 16% ) |
| [10] | Cu75.1_Zn24.9 | 1'096 | KNO3 | ( 545 , 50% ) | Henniez | ( 334 , 30% ) | NaSesq | ( 217 , 20% ) |

L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un maillechort proche de l'alliage Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2. Les autres propositions sont des laitons au plomb (scores 2, 3, 6 et 9), des laitons à l'étain (scores 5 et 8), des laitons (scores 7 et 10) et un autre maillechort (score 4) peu probable pour le dernier. On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn35Pb2.1Sn1.2Ni0.4Fe0.6Al0.4** (3ème score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **158** | Ebauche de mouvement région Neuchâtel, milieu XIXe s. **Platine** ∅50mm H15mm | I-1726 | Dépôt, tiroir n°1 compart.29 | Platine<br>**Protocole de mesure modifié pour un système indémontable** :<br>1. Préalablement dégraisser et nettoyer la surface à l'éthanol<br>2. Avec un morceau de papier abrasif entortillé autour de la brucelle et humidifié, abraser la surface.<br>3. Retirer les particules et rincer avec chiffon mouillé à l'eau démin.<br>4. Nettoyer à l'alcool. | Maillechort contenant du Pb. | Laminage en bande ou étirage en barre selon la pièce, recuit, perçage, fraisage, éventuellement découpe à la presse. | CuZn34Ni14Mn5.3Pb0.9 **(très mauvais matching)**. |



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu61.3_Zn37_Pb1.7 | 963 | Henniez | ( 445 , 46% ) | NaSesq | ( 410 , 43% ) | KNO3 | ( 108 , 11% ) |
| [2] | Cu61.9_Zn35_Pb3.1 | 1'131 | Henniez | ( 486 , 43% ) | NaSesq | ( 430 , 38% ) | KNO3 | ( 215 , 19% ) |
| [3] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 1'207 | Henniez | ( 595 , 49% ) | NaSesq | ( 322 , 27% ) | KNO3 | ( 290 , 24% ) |
| [4] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 1'266 | Henniez | ( 611 , 48% ) | KNO3 | ( 335 , 26% ) | NaSesq | ( 321 , 25% ) |
| [5] | Cu56.2_Zn43_Pb0.8 | 1'346 | NaSesq | ( 669 , 50% ) | Henniez | ( 544 , 40% ) | KNO3 | ( 133 , 10% ) |
| [6] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 1'381 | Henniez | ( 637 , 46% ) | KNO3 | ( 474 , 34% ) | NaSesq | ( 270 , 20% ) |
| [7] | Cu64_Zn36 | 1'413 | Henniez | ( 622 , 44% ) | NaSesq | ( 452 , 32% ) | KNO3 | ( 340 , 24% ) |
| [8] | Cu46.8_Zn34_Ni14_Mn4_Pb1.2 | 1'440 | NaSesq | ( 833 , 58% ) | Henniez | ( 341 , 24% ) | KNO3 | ( 266 , 18% ) |
| [9] | Cu45.8_Zn34_Ni14_Mn5.3_Pb0.9 | 1'480 | Henniez | ( 537 , 36% ) | KNO3 | ( 533 , 36% ) | NaSesq | ( 410 , 28% ) |
| [10] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 1'487 | KNO3 | ( 565 , 38% ) | Henniez | ( 559 , 38% ) | NaSesq | ( 364 , 24% ) |

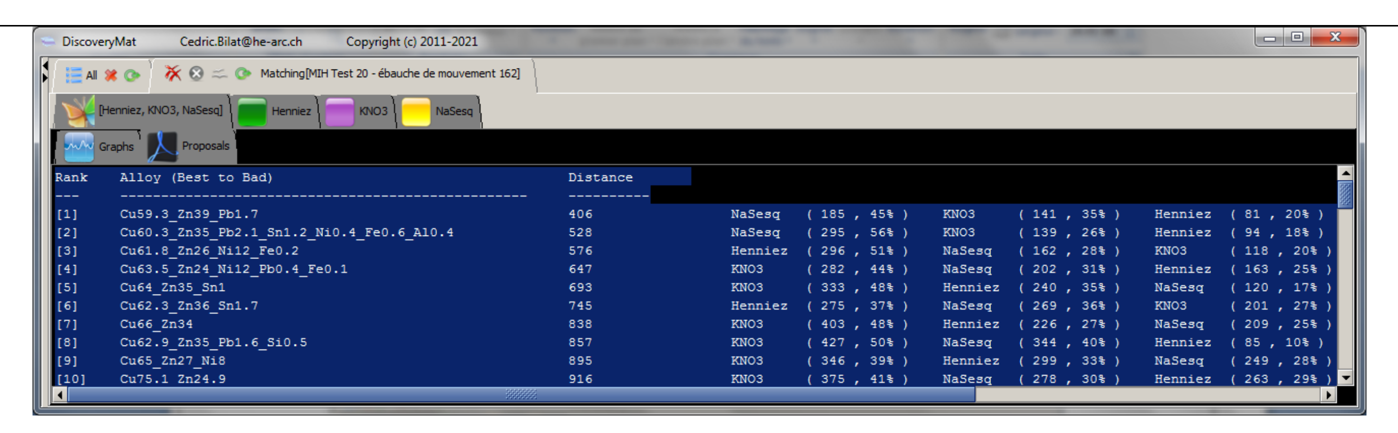
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu61.3_Zn37_Pb1.7. Les autres propositions sont d'autres laitons au plomb (scores 2, 3, 5 et 6), un laiton à l'étain (score 4), un laiton (score 7), des maillechorts (scores 8 à 10) les trois premiers matériaux étant peu probables vue la couleur du matériau testé. On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. Du fait que là encore on devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn34Ni14Mn5.3Pb0.9** ($9^{ème}$ score).

Cu46.8_Zn34_Ni14_Mn4_Pb1.2 d=1'440 : NaSesq (833 , 58%)
Cu45.8_Zn34_Ni14_Mn5.3_Pb0.9 d=1'480 : Henniez (537 , 36%)
Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 d=1'487 : KNO3 (565 , 38%)

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **162** | Ebauche de mouvement XIXe s. **Platine** ∅41mm H14mm | ? | Réserve | Platine<br>**Protocole de mesure modifié pour un système indémontable** :<br>1. Préalablement dégraisser et nettoyer la surface à l'éthanol<br>2. Avec un morceau de papier abrasif entortillé autour de la brucelle et humidifié, abraser la surface.<br>3. Retirer les particules et rincer avec chiffon mouillé à l'eau démin.<br>4. Nettoyer à l'alcool. | Laiton d'usinage avec 38-40% de Zn et 1 à 3 % de Pb. | Laminage en bande ou étirage en barre selon la pièce, recuit, perçage, fraisage, éventuellement découpe à la presse. | CuZn39Pb1.7 **(bon matching)**. |





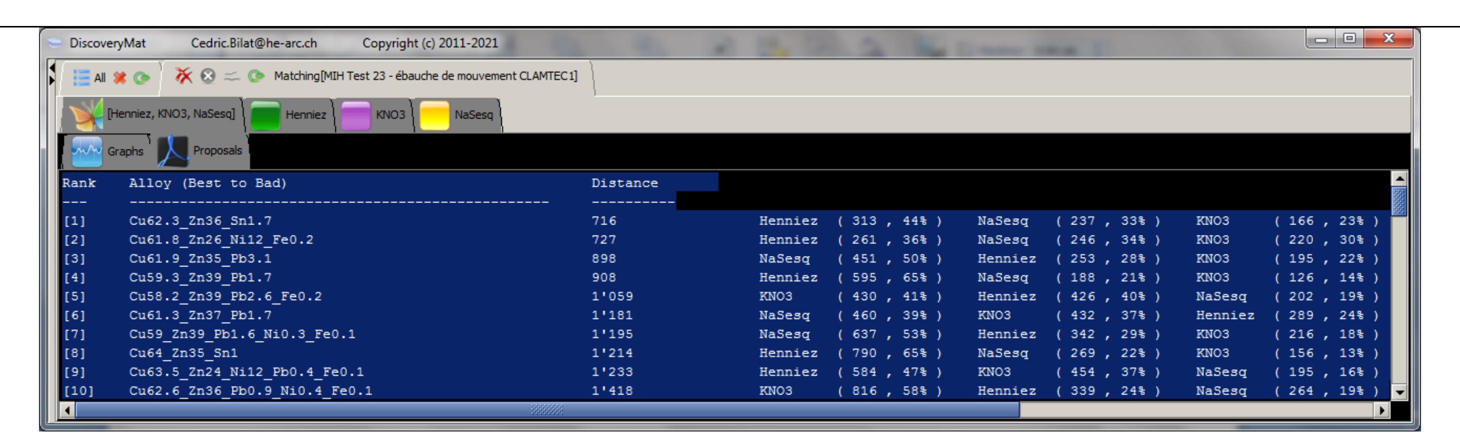



L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu59.3_Zn39_Pb1.7. Les autres propositions sont d'autres laitons au plomb (scores 2 et 8), des laitons à l'étain (scores 5 et 6), des laitons (scores 7 et 10) et des maillechort (scores 3, 4 et 9) peu probables pour les deux derniers. On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. Du fait que là encore on devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn39Pb1.7** (1er score).

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **159** | Ebauche de mouvement XIXe s.<br>**Platine**<br>∅45mm<br>H13mm | CLAMTEC1 | Dépôt, tiroir n°1 compart.29 | Platine<br><br>**Protocole de mesure modifié pour un système indémontable** :<br>1. Préalablement dégraisser et nettoyer la surface à l'éthanol<br>2. Avec un morceau de papier abrasif entortillé autour de la brucelle et humidifié, abraser la surface.<br>3. Retirer les particules et rincer avec chiffon mouillé à l'eau démin.<br>4. Nettoyer à l'alcool. | Maillechort contenant un petit peu de Pb. | Laminage en bande ou étirage en barre selon la pièce, recuit, perçage, fraisage, éventuellement découpe à la presse. | CuZn26Ni12Fe0.2 **(matching médiocre)**. |








L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton à l'étain proche de l'alliage Cu62.3_Zn36_Sn1.7. Les autres propositions sont des maillechorts (scores 2 et 9), des laitons au plomb (scores 3 à 7 et 10) et un autre laiton à l'étain (score 8), les deux derniers étant peu probables vue la couleur du matériau testé. On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins il semble judicieux de proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn26Ni12Fe0.2** (2$^{ème}$ score).

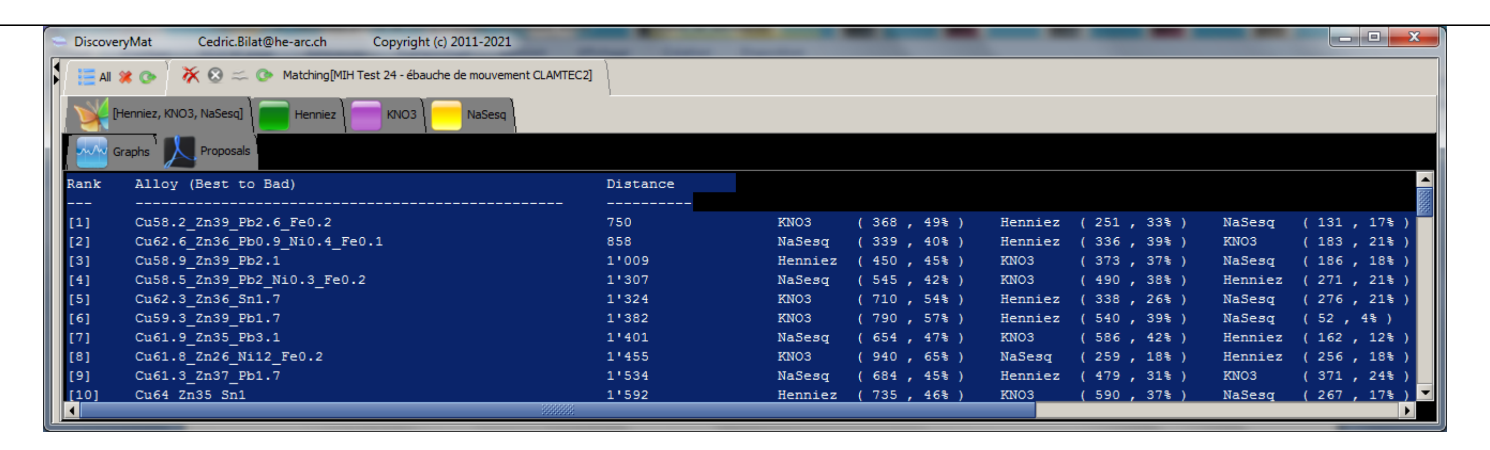




| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **161** | Ebauche de mouvement XIXe s. **Platine** ∅42mm H15mm | CLAMT EC2 | Dépôt, tiroir n°1 compart.29 | Platine<br>**Protocole de mesure modifié pour un système indémontable** :<br>1. Préalablement dégraisser et nettoyer la surface à l'éthanol<br>2. Avec un morceau de papier abrasif entortillé autour de la brucelle et humidifié, abraser la surface.<br>3. Retirer les particules et rincer avec chiffon mouillé à l'eau démin.<br>4. Nettoyer à l'alcool. | Maillechort contenant du Pb. | Laminage en bande ou étirage en barre selon la pièce, recuit, perçage, fraisage, éventuellement découpe à la presse. | CuZn24Ni12Pb0.4Fe0.1 **(très mauvais matching)**. |





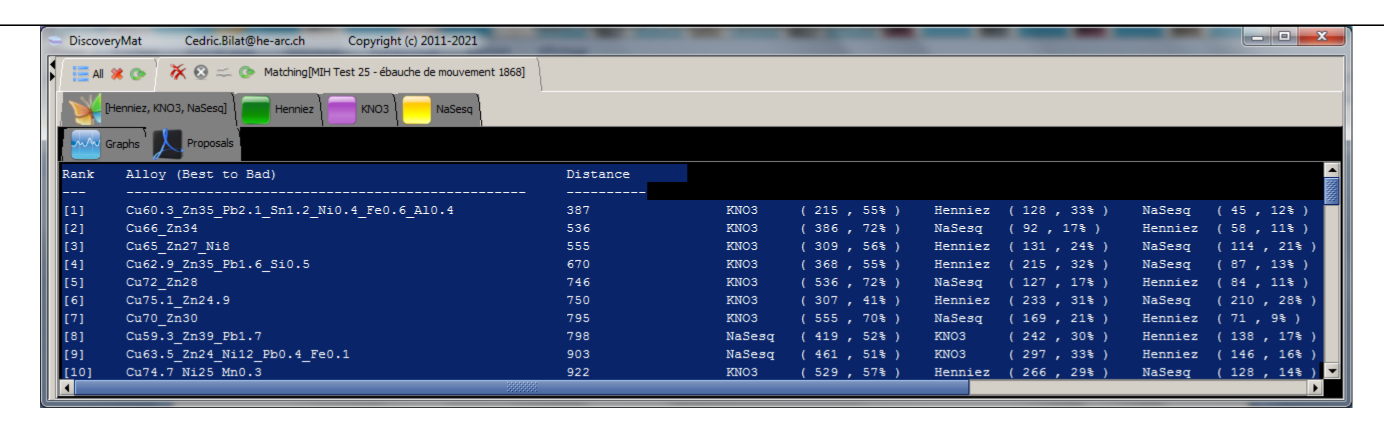



L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu62.6_Zn39_Pb2.6_ Fe0.2. Les autres propositions sont d'autres laitons au plomb (scores 2 à 4, 6, 7 et 9), un maillechort (score 8) et des laitons à l'étain (scores 5 et 10). On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), pourtant du fait de la couleur de l'alliage il semble judicieux de proposer comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn26Ni12Fe0.2** (8ème score).





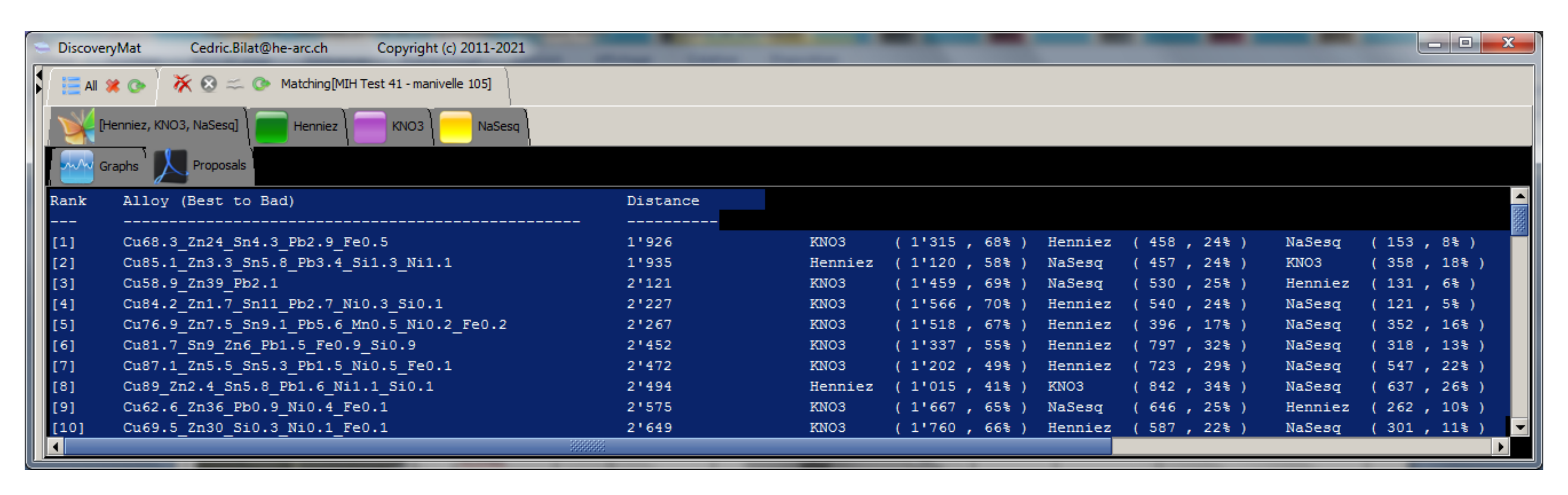
| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **160** | Ebauche de mouvement XIXe s. **Platine** ∅45mm H15mm | 1868 | Dépôt, tiroir n°1 compart.29 | Platine **Protocole de mesure modifié pour un système indémontable** : 1. Préalablement dégraisser et nettoyer la surface à l'éthanol 2. Avec un morceau de papier abrasif entortillé autour de la brucelle et humidifié, abraser la surface. 3. Retirer les particules et rincer avec chiffon mouillé à l'eau démin. 4. Nettoyer à l'alcool. | Maillechort contenant un petit peu de Pb. | Laminage en bande ou étirage en barre selon la pièce, recuit, perçage, fraisage, éventuellement découpe à la presse. | CuZn27Ni8 **(assez bon matching)** ou CuZn24Ni12PbFe **(matching médiocre)**. |




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. Les autres propositions sont des laitons (scores 2, 5, 6 et 7), deux maillechort (score 3 et 9), un cupro-nickel (score 10) et d'autres laitons au plomb (scores 4 et 8). On observe d'importantes fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), pourtant du fait de la couleur de l'alliage il semble judicieux de proposer comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn27Ni8** (3ème score) et **CuZn24Ni12Pb0.4Fe0.1** (9ème score).

## Groupe III

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **105** | Machine à arrondir, début XIXe s. **Manivelle** L65mm l65mm H30mm | ? | Réserve | Sur la surface intérieure du manche de la poignée de la manivelle | Maillechort | Coulée en moule, reprise par perçage, limage finition. | CuZn26Ni12Fe et CuZn24Ni12PbFe **(très très mauvais matching)**. |

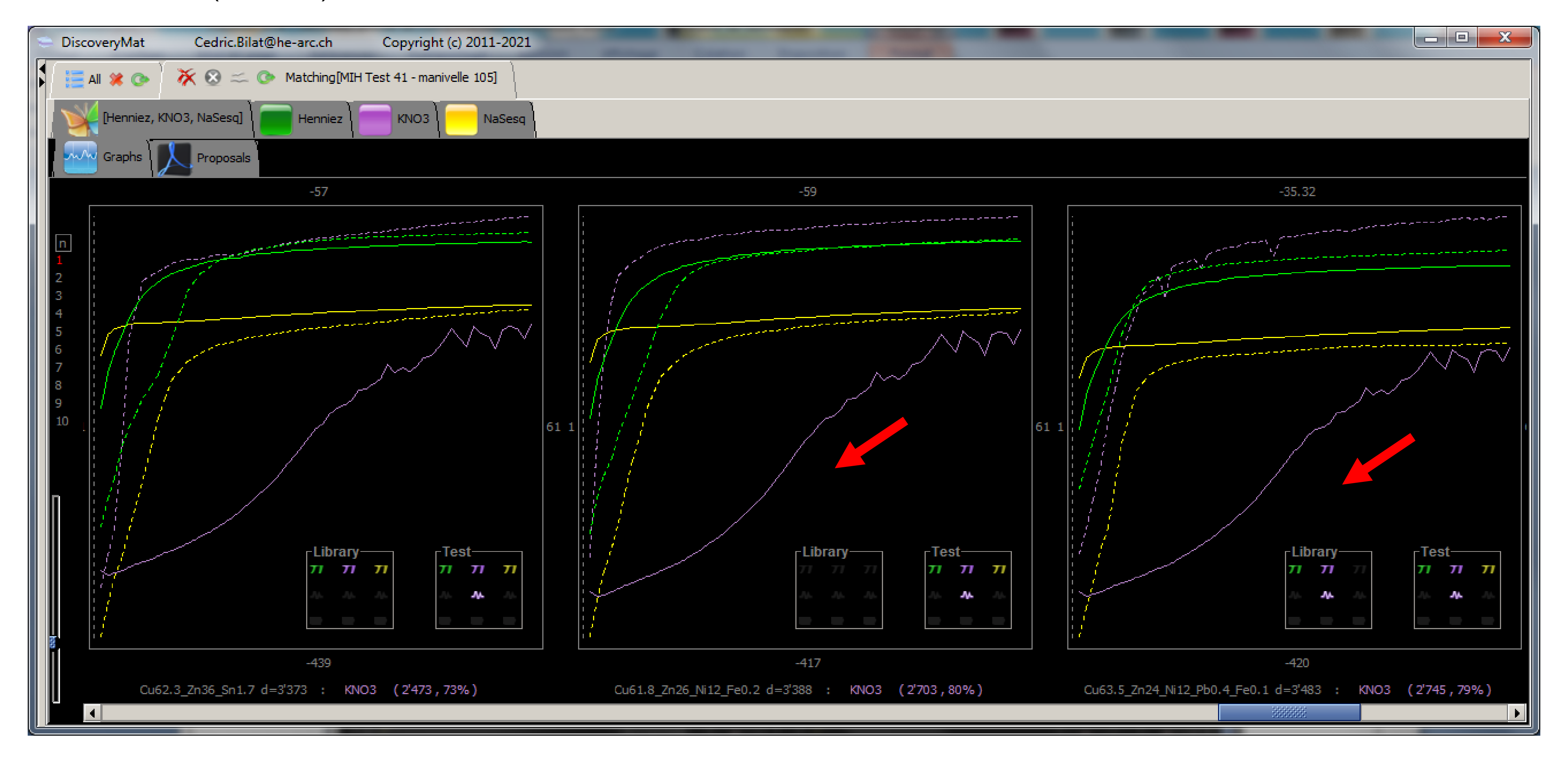



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu68.3_Zn24_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 | 1'926 | KNO3 | ( 1'315 , 68% ) | Henniez | ( 458 , 24% ) | NaSesq | ( 153 , 8% ) |
| [2] | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1 | 1'935 | Henniez | ( 1'120 , 58% ) | NaSesq | ( 457 , 24% ) | KNO3 | ( 358 , 18% ) |
| [3] | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | 2'121 | KNO3 | ( 1'459 , 69% ) | NaSesq | ( 530 , 25% ) | Henniez | ( 131 , 6% ) |
| [4] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 2'227 | KNO3 | ( 1'566 , 70% ) | Henniez | ( 540 , 24% ) | NaSesq | ( 121 , 5% ) |
| [5] | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | 2'267 | KNO3 | ( 1'518 , 67% ) | Henniez | ( 396 , 17% ) | NaSesq | ( 352 , 16% ) |
| [6] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 2'452 | KNO3 | ( 1'337 , 55% ) | Henniez | ( 797 , 32% ) | NaSesq | ( 318 , 13% ) |
| [7] | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 | 2'472 | KNO3 | ( 1'202 , 49% ) | Henniez | ( 723 , 29% ) | NaSesq | ( 547 , 22% ) |
| [8] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 2'494 | Henniez | ( 1'015 , 41% ) | KNO3 | ( 842 , 34% ) | NaSesq | ( 637 , 26% ) |
| [9] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 2'575 | KNO3 | ( 1'667 , 65% ) | NaSesq | ( 646 , 25% ) | Henniez | ( 262 , 10% ) |
| [10] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 2'649 | KNO3 | ( 1'760 , 66% ) | Henniez | ( 587 , 22% ) | NaSesq | ( 301 , 11% ) |





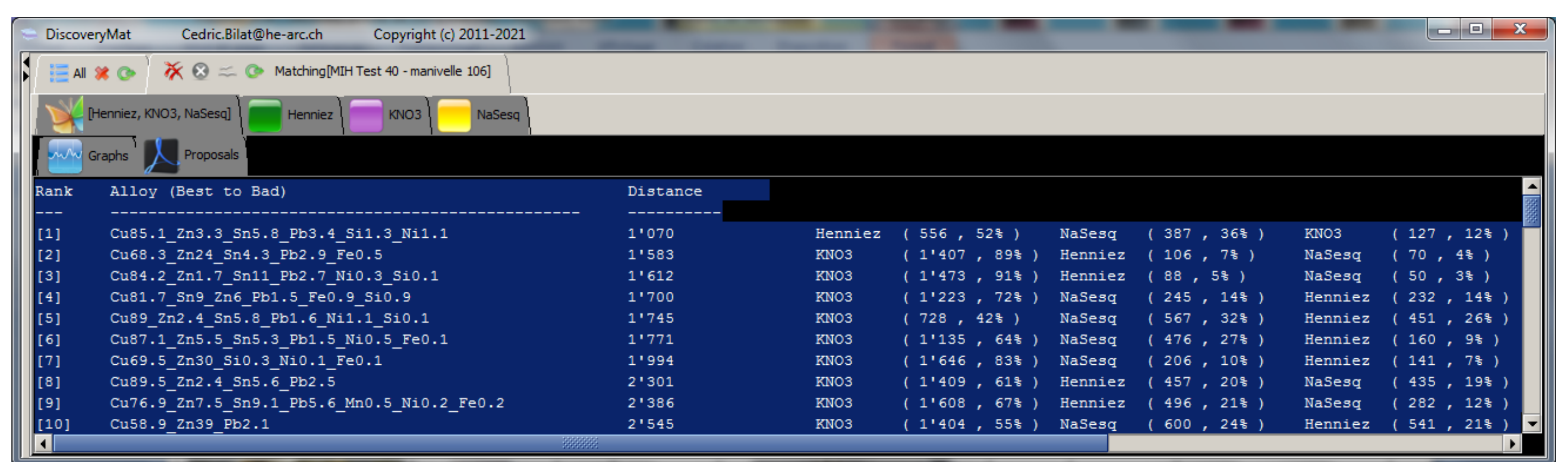
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu58.2_Zn24_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5. Les autres propositions sont des laitons au plomb (scores 3 et 9), un laiton (score 10), d'autres bronzes quaternaires (scores 2, 4 à 8, 11 et 12) et les premiers maillechorts se situent à la 25 et 26ème position de la liste des propositions. On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme compositions proches de celle de notre matériau celles des alliages **CuZn26Ni12Fe0.2** (25ème score) et **CuZn24Ni12Pb0.4Fe0.1** (26ème score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **106** | Machine à arrondir, XIXe s. **Manivelle** L60mm l50mm H30mm | VI-419 | Réserve | Sur la surface intérieure du manche de la poignée de la manivelle | Laiton vers 35% de Zn et peut-être présence de Sn. | Coulée en moule, reprise par perçage, limage finition. | CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe **(très mauvais matching)**. |

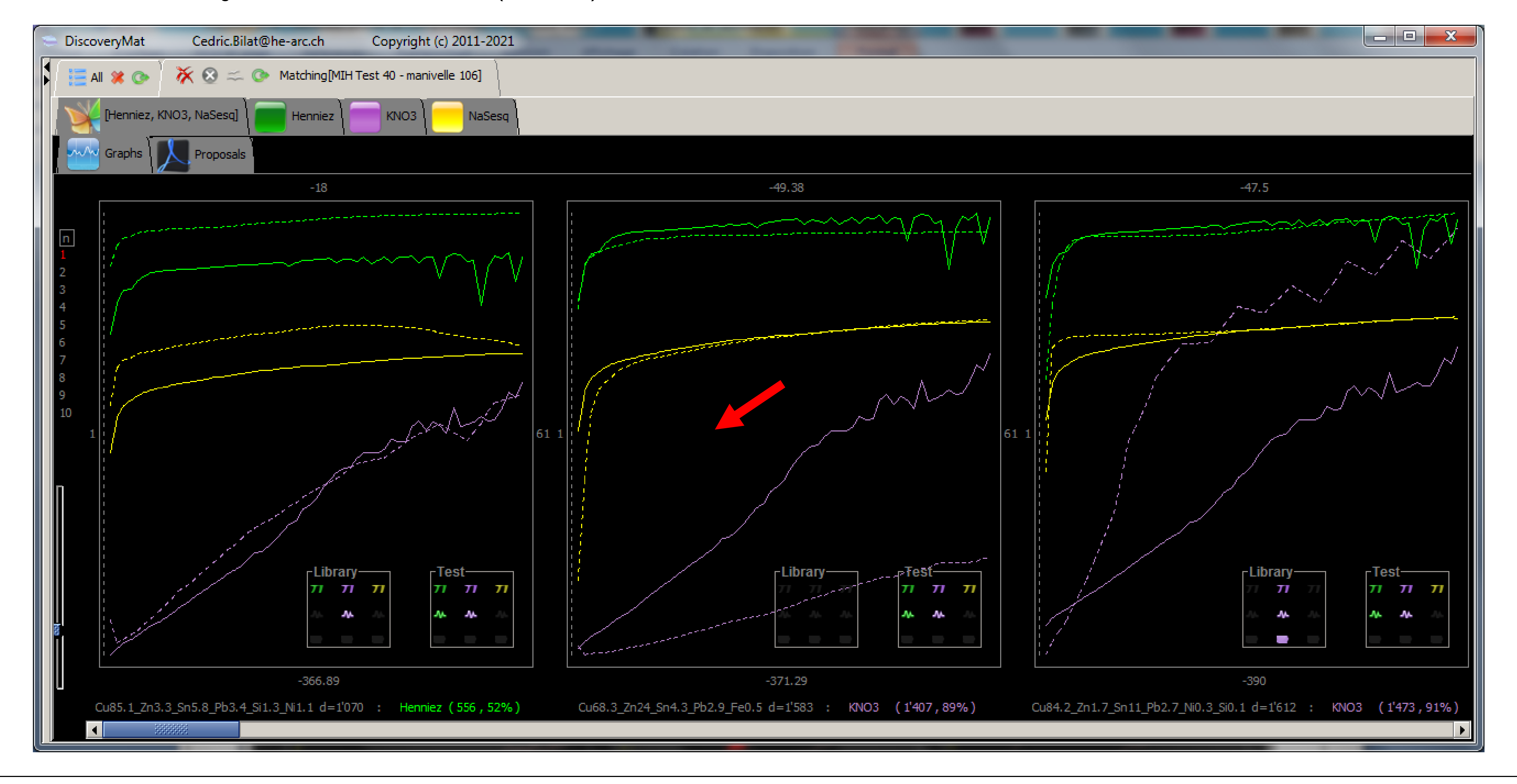



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1 | 1'070 | Henniez | ( 556 , 52% ) | NaSesq | ( 387 , 36% ) | KNO3 | ( 127 , 12% ) |
| [2] | Cu68.3_Zn24_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 | 1'583 | KNO3 | ( 1'407 , 89% ) | Henniez | ( 106 , 7% ) | NaSesq | ( 70 , 4% ) |
| [3] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 1'612 | KNO3 | ( 1'473 , 91% ) | Henniez | ( 88 , 5% ) | NaSesq | ( 50 , 3% ) |
| [4] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'700 | KNO3 | ( 1'223 , 72% ) | NaSesq | ( 245 , 14% ) | Henniez | ( 232 , 14% ) |
| [5] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 1'745 | KNO3 | ( 728 , 42% ) | NaSesq | ( 567 , 32% ) | Henniez | ( 451 , 26% ) |
| [6] | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 | 1'771 | KNO3 | ( 1'135 , 64% ) | NaSesq | ( 476 , 27% ) | Henniez | ( 160 , 9% ) |
| [7] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'994 | KNO3 | ( 1'646 , 83% ) | NaSesq | ( 206 , 10% ) | Henniez | ( 141 , 7% ) |
| [8] | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 | 2'301 | KNO3 | ( 1'409 , 61% ) | Henniez | ( 457 , 20% ) | NaSesq | ( 435 , 19% ) |
| [9] | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | 2'386 | KNO3 | ( 1'608 , 67% ) | Henniez | ( 496 , 21% ) | NaSesq | ( 282 , 12% ) |
| [10] | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | 2'545 | KNO3 | ( 1'404 , 55% ) | NaSesq | ( 600 , 24% ) | Henniez | ( 541 , 21% ) |

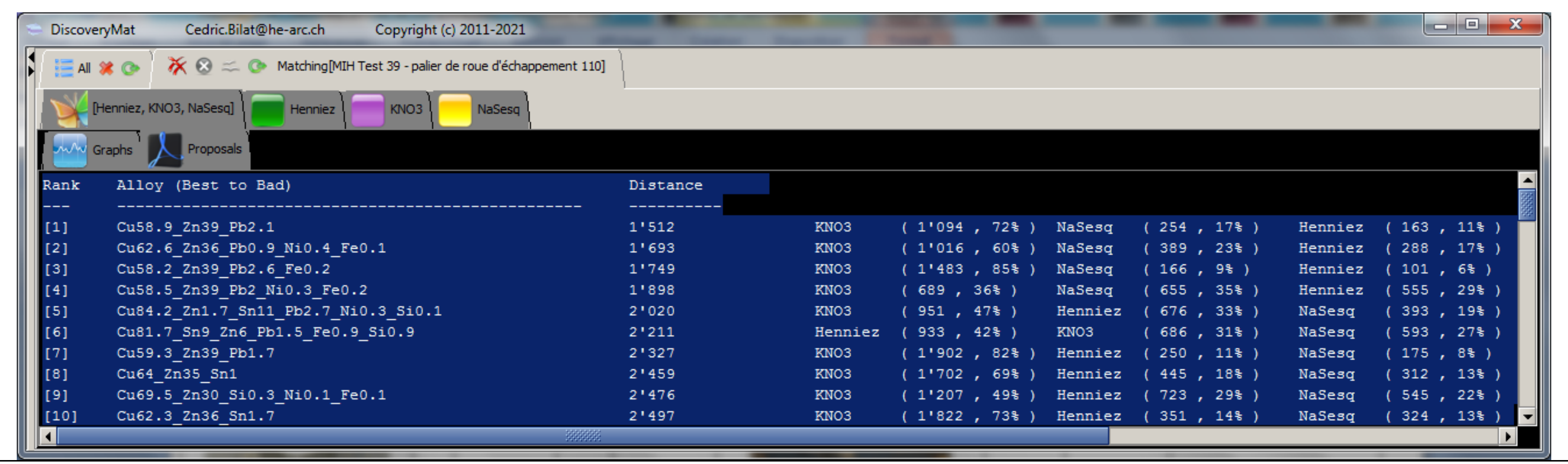




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1. Les autres propositions sont d'autres bronzes quaternaires (scores 2 à 6, 8 et 9), un laiton (score 7) et un laiton au plomb (score 10). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe0.5** (2ème score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **110** | Horloge américaine, XXe s. **Palier de la roue d'échap-pement** ∅35mm e12mm | ? | Centre de restauration | Sur la surface interne du palier de la roue d'échappement | Laiton d'usinage avec 35-40% de Zn et 1 à 3 % de Pb. | Usinage à partir de barres étirées à froid. | CuZn36Pb0.9NiFe et CuZn39Pb2NiFe **(très mauvais matching).** |

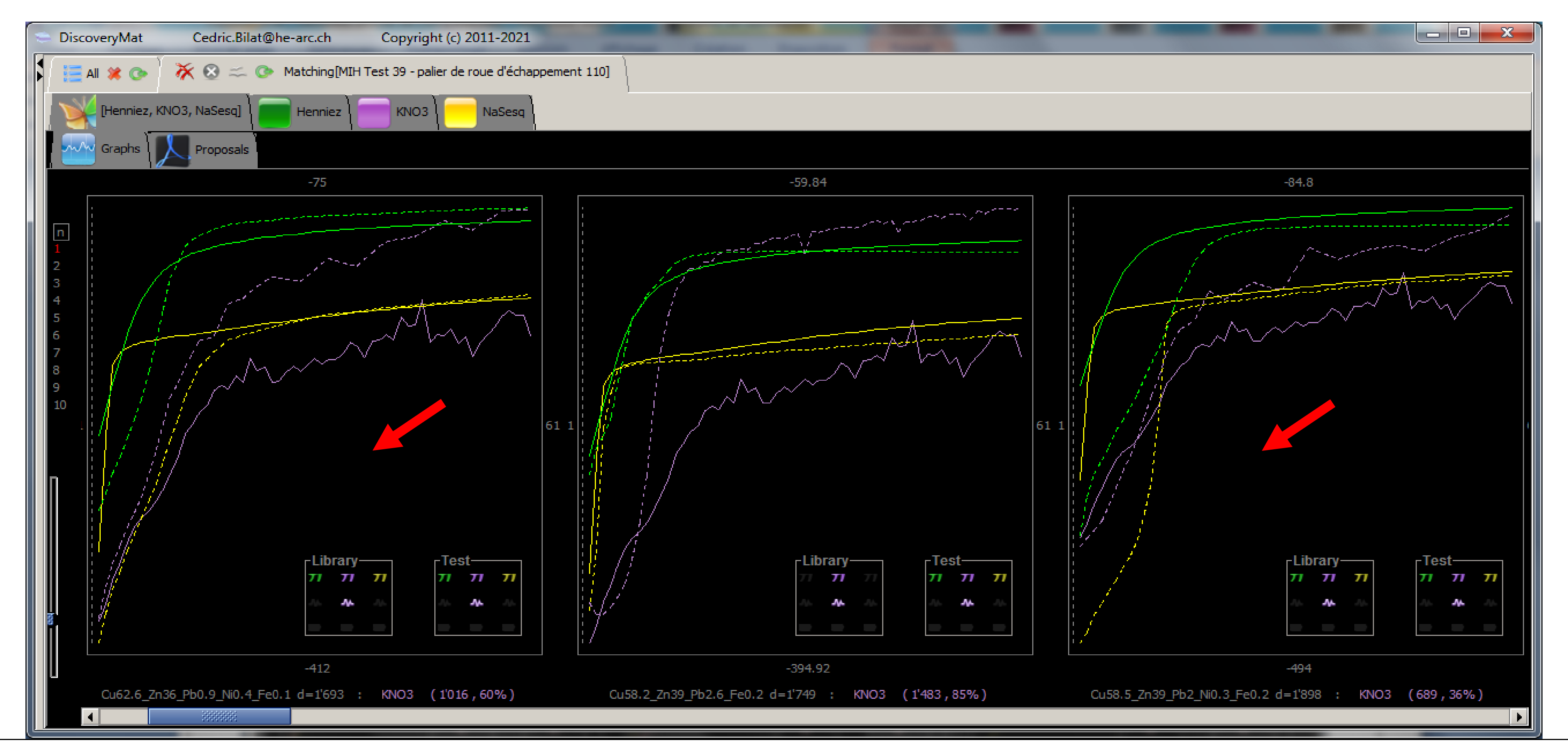



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | 1'512 | KNO3 | ( 1'094 , 72% ) | NaSesq | ( 254 , 17% ) | Henniez | ( 163 , 11% ) |
| [2] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 1'693 | KNO3 | ( 1'016 , 60% ) | NaSesq | ( 389 , 23% ) | Henniez | ( 288 , 17% ) |
| [3] | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | 1'749 | KNO3 | ( 1'483 , 85% ) | NaSesq | ( 166 , 9% ) | Henniez | ( 101 , 6% ) |
| [4] | Cu58.5_Zn39_Pb2_Ni0.3_Fe0.2 | 1'898 | KNO3 | ( 689 , 36% ) | NaSesq | ( 655 , 35% ) | Henniez | ( 555 , 29% ) |
| [5] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 2'020 | KNO3 | ( 951 , 47% ) | Henniez | ( 676 , 33% ) | NaSesq | ( 393 , 19% ) |
| [6] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 2'211 | Henniez | ( 933 , 42% ) | KNO3 | ( 686 , 31% ) | NaSesq | ( 593 , 27% ) |
| [7] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 2'327 | KNO3 | ( 1'902 , 82% ) | Henniez | ( 250 , 11% ) | NaSesq | ( 175 , 8% ) |
| [8] | Cu64_Zn35_Sn1 | 2'459 | KNO3 | ( 1'702 , 69% ) | Henniez | ( 445 , 18% ) | NaSesq | ( 312 , 13% ) |
| [9] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 2'476 | KNO3 | ( 1'207 , 49% ) | Henniez | ( 723 , 29% ) | NaSesq | ( 545 , 22% ) |
| [10] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 2'497 | KNO3 | ( 1'822 , 73% ) | Henniez | ( 351 , 14% ) | NaSesq | ( 324 , 13% ) |





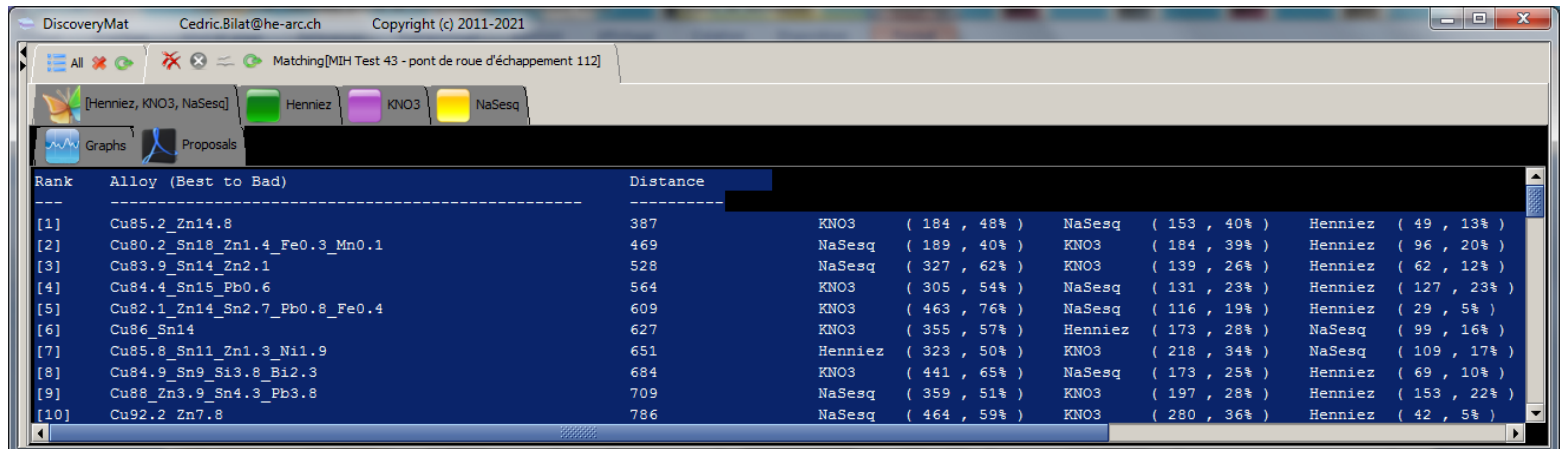
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu58.9_Zn39_Pb2.1. Les autres propositions sont d'autres laitons au plomb (scores 2, 3, 4 et 7), un laiton (score 9), des bronzes quaternaires (scores 5 et 6) et des laitons à l'étain (score 8 et 10). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. Noter que les caractéristiques des tracés du matériau inconnu sont les mêmes que celles des alliages CuZn36Pb0.9Ni0.4Fe0.1 et CuZn39Pb2Ni0.3Fe0.2. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn36Pb0.9Ni0.4Fe0.1** (2ème score) et **CuZn39Pb2Ni0.3Fe0.2** (4ème score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **112** | Horloge Renaissance à indication astronomique, XVIIIe s. ? **Pont de roue d'échap-pement** L20mm l18mm e7mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface du pont de roue | Laiton contenant peut-être un peu de Sn, pas ou peu de Pb. | Alliage de corroyage ancien (coulée en plaque, puis laminage ou martelage). Mise en forme par limage, perçage, gravure. | CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe **(assez bon matching)**. |




| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu85.2_Zn14.8 | 387 | KNO3 | ( 184 , 48% ) | NaSesq | ( 153 , 40% ) | Henniez | ( 49 , 13% ) |
| [2] | Cu80.2_Sn18_Zn1.4_Fe0.3_Mn0.1 | 469 | NaSesq | ( 189 , 40% ) | KNO3 | ( 184 , 39% ) | Henniez | ( 96 , 20% ) |
| [3] | Cu83.9_Sn14_Zn2.1 | 528 | NaSesq | ( 327 , 62% ) | KNO3 | ( 139 , 26% ) | Henniez | ( 62 , 12% ) |
| [4] | Cu84.4_Sn15_Pb0.6 | 564 | KNO3 | ( 305 , 54% ) | NaSesq | ( 131 , 23% ) | Henniez | ( 127 , 23% ) |
| [5] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 609 | KNO3 | ( 463 , 76% ) | NaSesq | ( 116 , 19% ) | Henniez | ( 29 , 5% ) |
| [6] | Cu86_Sn14 | 627 | KNO3 | ( 355 , 57% ) | Henniez | ( 173 , 28% ) | NaSesq | ( 99 , 16% ) |
| [7] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 651 | Henniez | ( 323 , 50% ) | KNO3 | ( 218 , 34% ) | NaSesq | ( 109 , 17% ) |
| [8] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 684 | KNO3 | ( 441 , 65% ) | NaSesq | ( 173 , 25% ) | Henniez | ( 69 , 10% ) |
| [9] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 709 | NaSesq | ( 359 , 51% ) | KNO3 | ( 197 , 28% ) | Henniez | ( 153 , 22% ) |
| [10] | Cu92.2 Zn7.8 | 786 | NaSesq | ( 464 , 59% ) | KNO3 | ( 280 , 36% ) | Henniez | ( 42 , 5% ) |



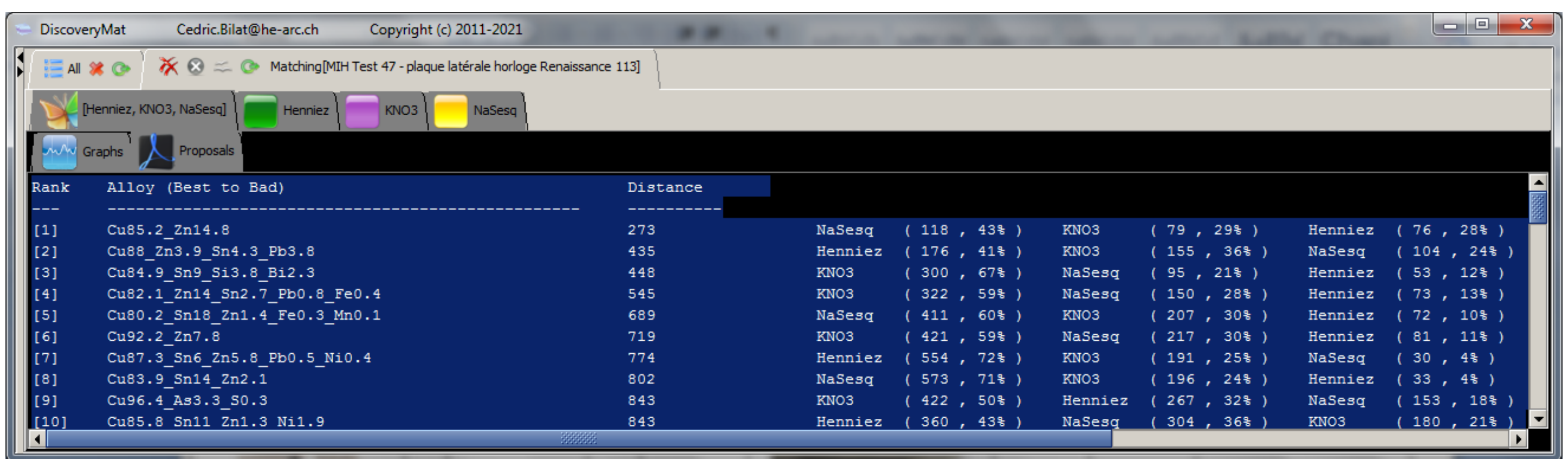


L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton Cu85.2_Zn14.8. Les autres propositions sont un autre laiton (score 10), un laiton à l'étain (score 5), des bronzes au zinc (scores 2, 3, 7), des bronzes (scores 4, 6, 8) et un bronze quaternaire (score 9). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe0.4** (5$^{ème}$ score).





| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **113** | Horloge Renaissance à indication astronomique, XVIIIe s. ? **Plaque latérale (restauration ?)** L220mm l165mm e3,5mm | ? | Salle d'exposition | Au revers de la plaque | Laiton contenant peu de Zn, peut-être un peu de Sn, pas ou peu de Pb. Laiton pour travail à froid, peut-être relativement ancien. | Préparation de la plaque par martelage, puis sciage, perçage. | CuZn30 **(assez mauvais matching)**. |

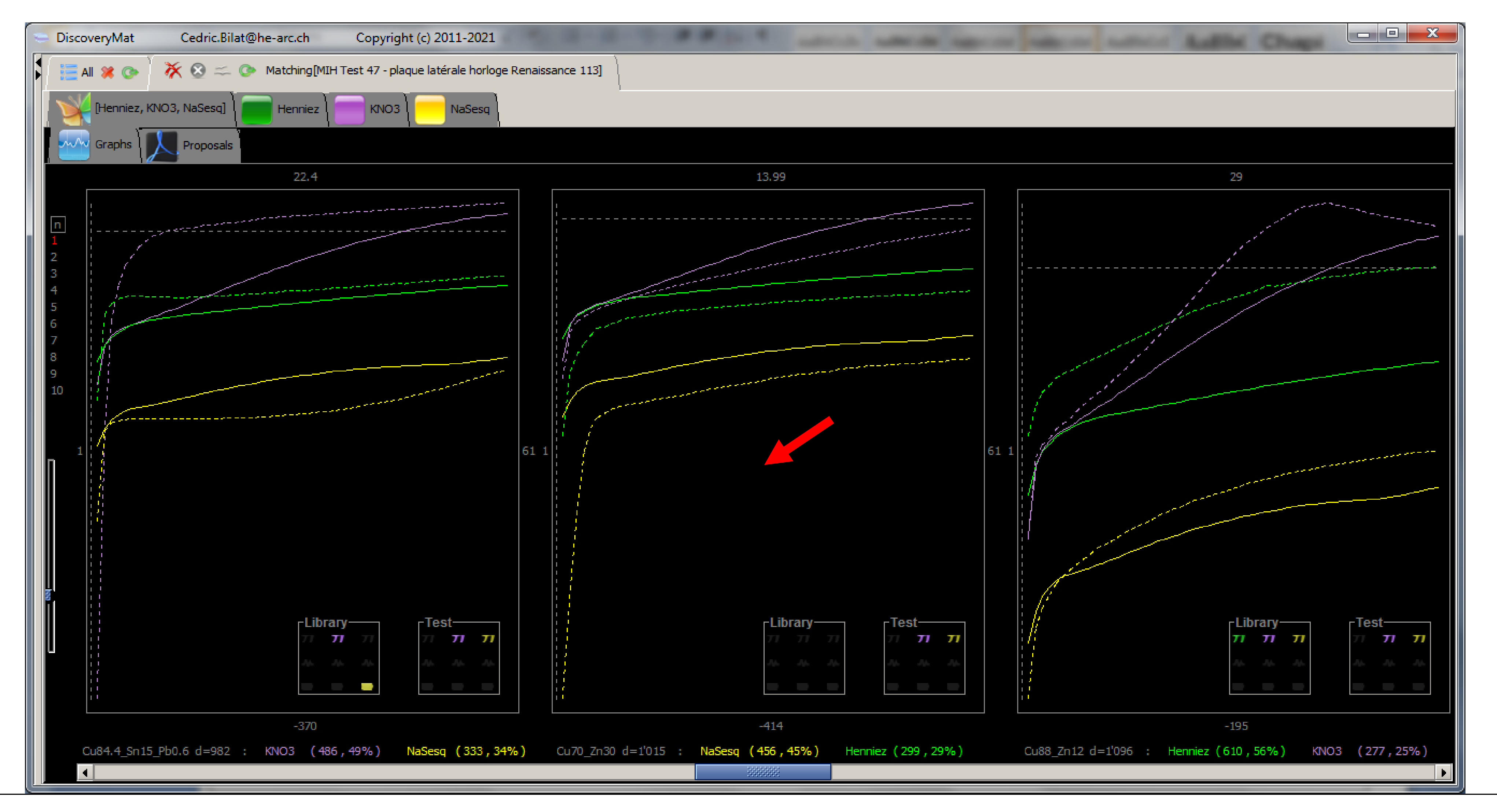



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu85.2_Zn14.8 | 273 | NaSesq | ( 118 , 43% ) | KNO3 | ( 79 , 29% ) | Henniez | ( 76 , 28% ) |
| [2] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 435 | Henniez | ( 176 , 41% ) | KNO3 | ( 155 , 36% ) | NaSesq | ( 104 , 24% ) |
| [3] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 448 | KNO3 | ( 300 , 67% ) | NaSesq | ( 95 , 21% ) | Henniez | ( 53 , 12% ) |
| [4] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 545 | KNO3 | ( 322 , 59% ) | NaSesq | ( 150 , 28% ) | Henniez | ( 73 , 13% ) |
| [5] | Cu80.2_Sn18_Zn1.4_Fe0.3_Mn0.1 | 689 | NaSesq | ( 411 , 60% ) | KNO3 | ( 207 , 30% ) | Henniez | ( 72 , 10% ) |
| [6] | Cu92.2_Zn7.8 | 719 | KNO3 | ( 421 , 59% ) | NaSesq | ( 217 , 30% ) | Henniez | ( 81 , 11% ) |
| [7] | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | 774 | Henniez | ( 554 , 72% ) | KNO3 | ( 191 , 25% ) | NaSesq | ( 30 , 4% ) |
| [8] | Cu83.9_Sn14_Zn2.1 | 802 | NaSesq | ( 573 , 71% ) | KNO3 | ( 196 , 24% ) | Henniez | ( 33 , 4% ) |
| [9] | Cu96.4_As3.3_S0.3 | 843 | KNO3 | ( 422 , 50% ) | Henniez | ( 267 , 32% ) | NaSesq | ( 153 , 18% ) |
| [10] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 843 | Henniez | ( 360 , 43% ) | NaSesq | ( 304 , 36% ) | KNO3 | ( 180 , 21% ) |





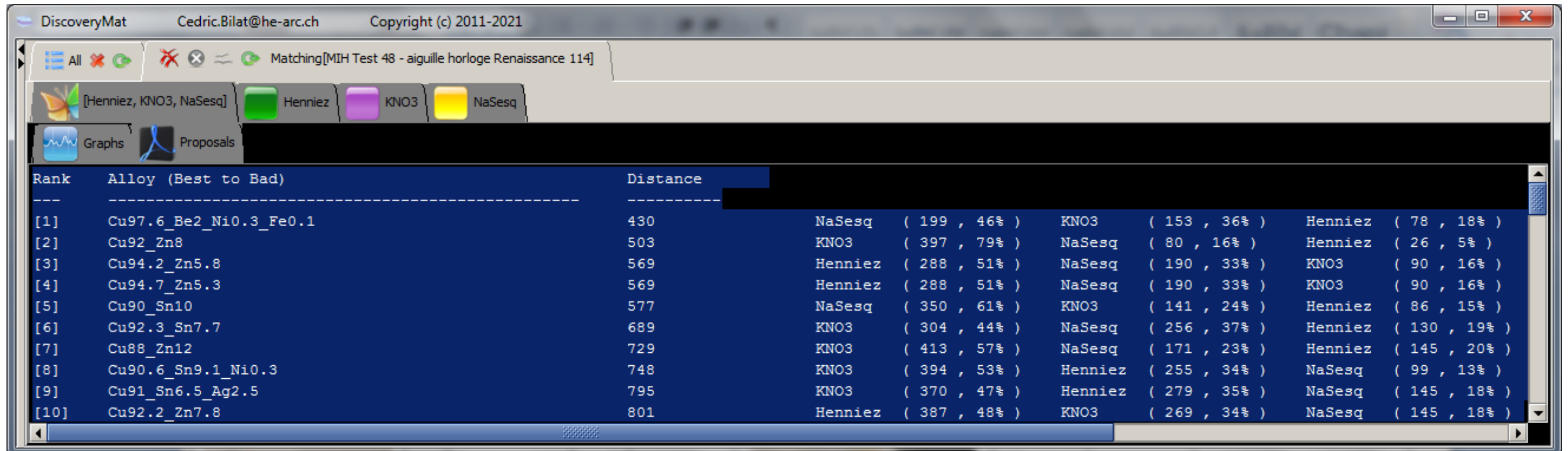
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton proche de l'alliage Cu85.2_Zn14.8. Les autres propositions sont un autre laiton (score 6), un laiton à l'étain (score 4), un bronze (score 3), un cuivre-arsenic (score 9), des bronzes au zinc (scores 5, 7, 8 et 10) et un bronze quaternaire (score 2). On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), aussi on peut proposer comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn30** (15ème score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | **114** | Horloge Renaissance à indication astronomique, XVIIIe s. ?<br>**Aiguille**<br>L22mm<br>∅15mm<br>H9mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface intérieure de l'aiguille | Laiton contenant peut-être un peu de Sn, pas ou peu de Pb. Alliage de corroyage ancien (coulée en plaque, puis laminage ou martelage). | Alliage de corroyage ancien (coulée en plaque, puis laminage ou martelage). Mise en forme par sciage, limage, perçage, tournage, gravure. | CuSn6Zn5.8PbNi **(mauvais matching)**. |

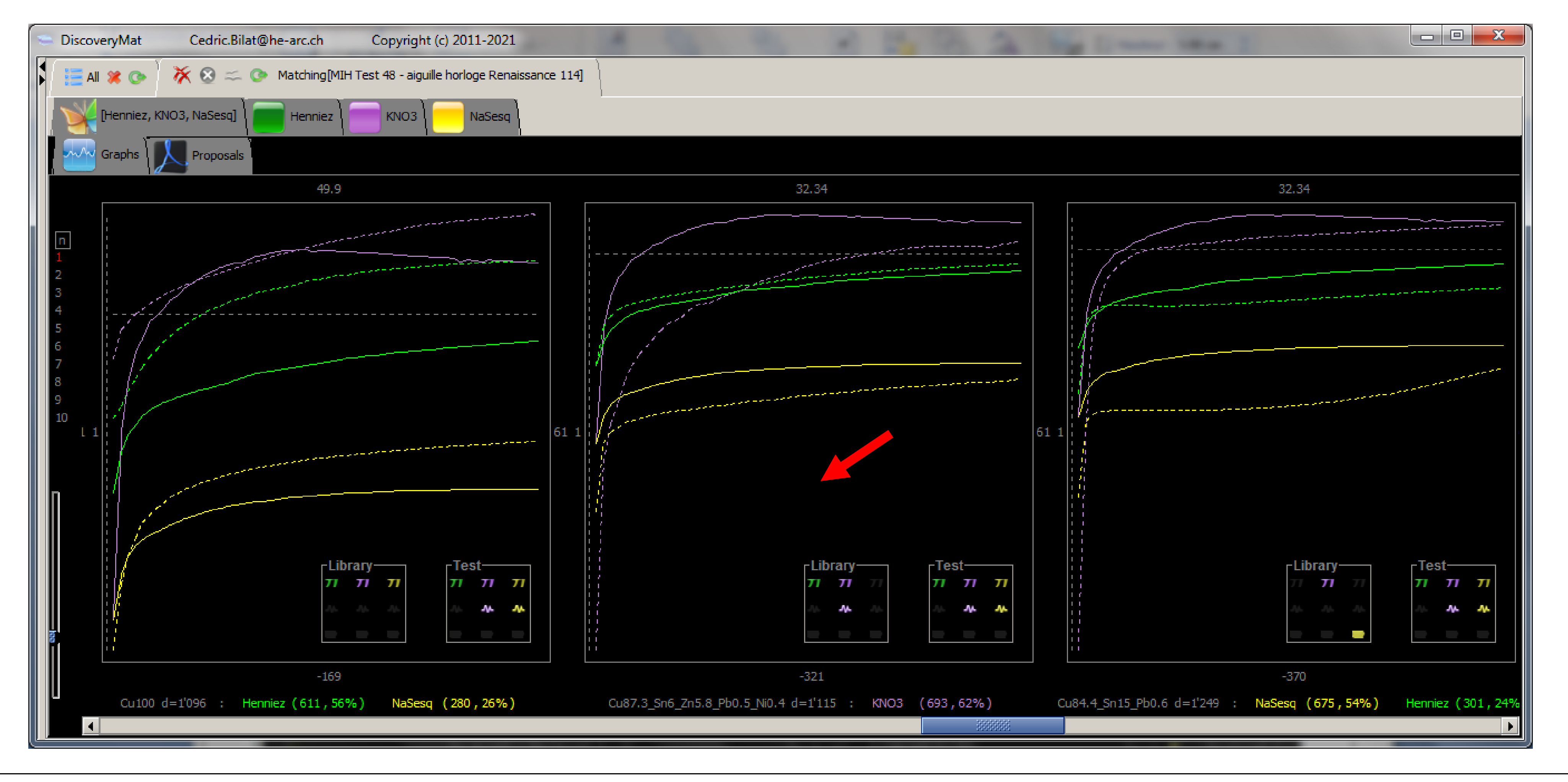



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu97.6_Be2_Ni0.3_Fe0.1 | 430 | NaSesq | ( 199 , 46% ) | KNO3 | ( 153 , 36% ) | Henniez | ( 78 , 18% ) |
| [2] | Cu92_Zn8 | 503 | KNO3 | ( 397 , 79% ) | NaSesq | ( 80 , 16% ) | Henniez | ( 26 , 5% ) |
| [3] | Cu94.2_Zn5.8 | 569 | Henniez | ( 288 , 51% ) | NaSesq | ( 190 , 33% ) | KNO3 | ( 90 , 16% ) |
| [4] | Cu94.7_Zn5.3 | 569 | Henniez | ( 288 , 51% ) | NaSesq | ( 190 , 33% ) | KNO3 | ( 90 , 16% ) |
| [5] | Cu90_Sn10 | 577 | NaSesq | ( 350 , 61% ) | KNO3 | ( 141 , 24% ) | Henniez | ( 86 , 15% ) |
| [6] | Cu92.3_Sn7.7 | 689 | KNO3 | ( 304 , 44% ) | NaSesq | ( 256 , 37% ) | Henniez | ( 130 , 19% ) |
| [7] | Cu88_Zn12 | 729 | KNO3 | ( 413 , 57% ) | NaSesq | ( 171 , 23% ) | Henniez | ( 145 , 20% ) |
| [8] | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3 | 748 | KNO3 | ( 394 , 53% ) | Henniez | ( 255 , 34% ) | NaSesq | ( 99 , 13% ) |
| [9] | Cu91_Sn6.5_Ag2.5 | 795 | KNO3 | ( 370 , 47% ) | Henniez | ( 279 , 35% ) | NaSesq | ( 145 , 18% ) |
| [10] | Cu92.2_Zn7.8 | 801 | Henniez | ( 387 , 48% ) | KNO3 | ( 269 , 34% ) | NaSesq | ( 145 , 18% ) |





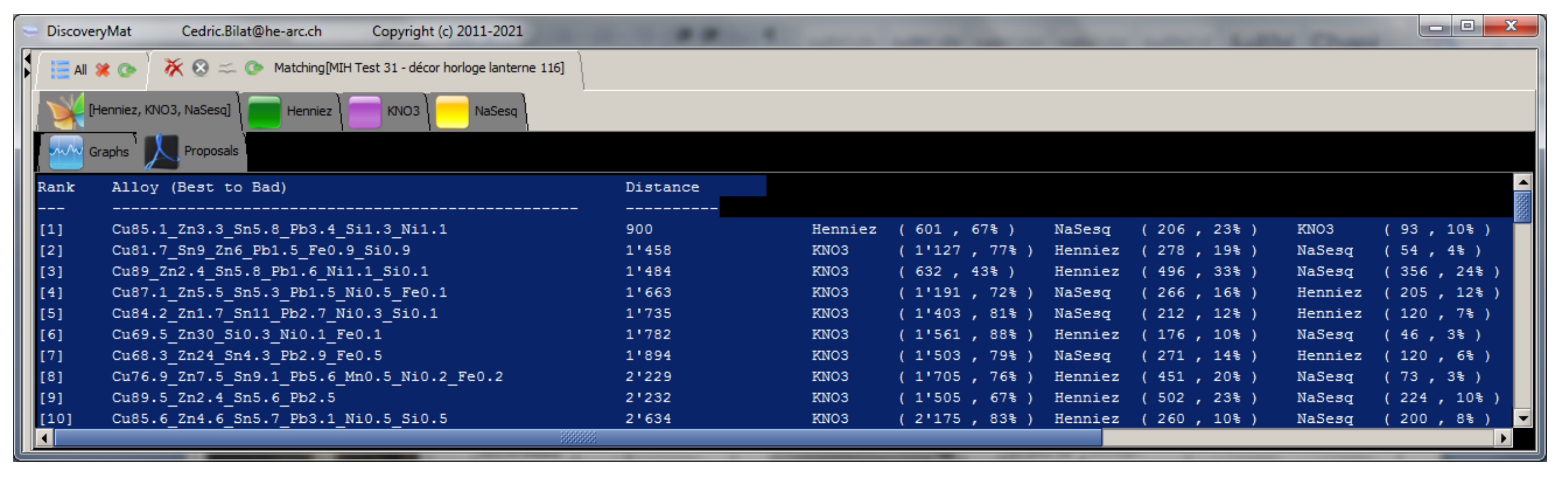
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un cuivre-béryllium Cu97.6_Be2_Ni0.3_Fe0.1. Les autres propositions sont des laitons (scores 2 à 4, 7 et 10), des bronzes (scores 5, 6 et 8) et un bronze à l'argent (score 9). Ces propositions étant peu plausibles par rapport au diagnostic, on propose comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni0.4** (19ème score, graphe ci-dessous).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **116** | Horloge Lanterne en fer, Italie, XVIIIe s. **Pique pointe décorative** H58mm ∅max25mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface cachée de la pique pointe décorative | Laiton à l'étain ou bronze au zinc, contenant peut-être un peu de Pb. | Usinage. (tournage, moletage, limage). Ou coulée avec reprise par usinage. | CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe **(très mauvais matching)**. |

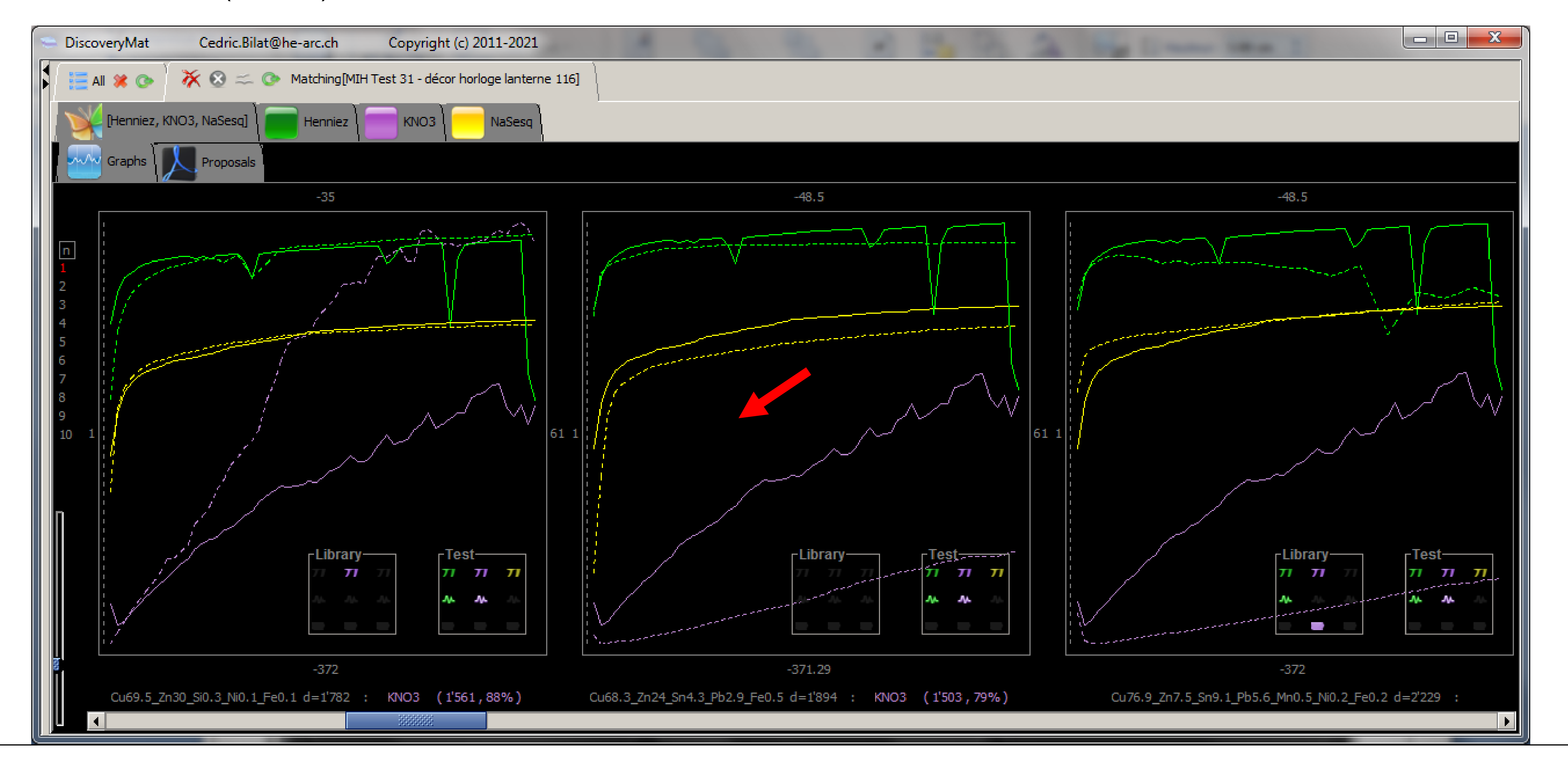



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1 | 900 | Henniez | ( 601 , 67% ) | NaSesq | ( 206 , 23% ) | KNO3 | ( 93 , 10% ) |
| [2] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'458 | KNO3 | ( 1'127 , 77% ) | Henniez | ( 278 , 19% ) | NaSesq | ( 54 , 4% ) |
| [3] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 1'484 | KNO3 | ( 632 , 43% ) | Henniez | ( 496 , 33% ) | NaSesq | ( 356 , 24% ) |
| [4] | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 | 1'663 | KNO3 | ( 1'191 , 72% ) | NaSesq | ( 266 , 16% ) | Henniez | ( 205 , 12% ) |
| [5] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 1'735 | KNO3 | ( 1'403 , 81% ) | NaSesq | ( 212 , 12% ) | Henniez | ( 120 , 7% ) |
| [6] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'782 | KNO3 | ( 1'561 , 88% ) | Henniez | ( 176 , 10% ) | NaSesq | ( 46 , 3% ) |
| [7] | Cu68.3_Zn24_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 | 1'894 | KNO3 | ( 1'503 , 79% ) | NaSesq | ( 271 , 14% ) | Henniez | ( 120 , 6% ) |
| [8] | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | 2'229 | KNO3 | ( 1'705 , 76% ) | Henniez | ( 451 , 20% ) | NaSesq | ( 73 , 3% ) |
| [9] | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 | 2'232 | KNO3 | ( 1'505 , 67% ) | Henniez | ( 502 , 23% ) | NaSesq | ( 224 , 10% ) |
| [10] | Cu85.6_Zn4.6_Sn5.7_Pb3.1_Ni0.5_Si0.5 | 2'634 | KNO3 | ( 2'175 , 83% ) | Henniez | ( 260 , 10% ) | NaSesq | ( 200 , 8% ) |





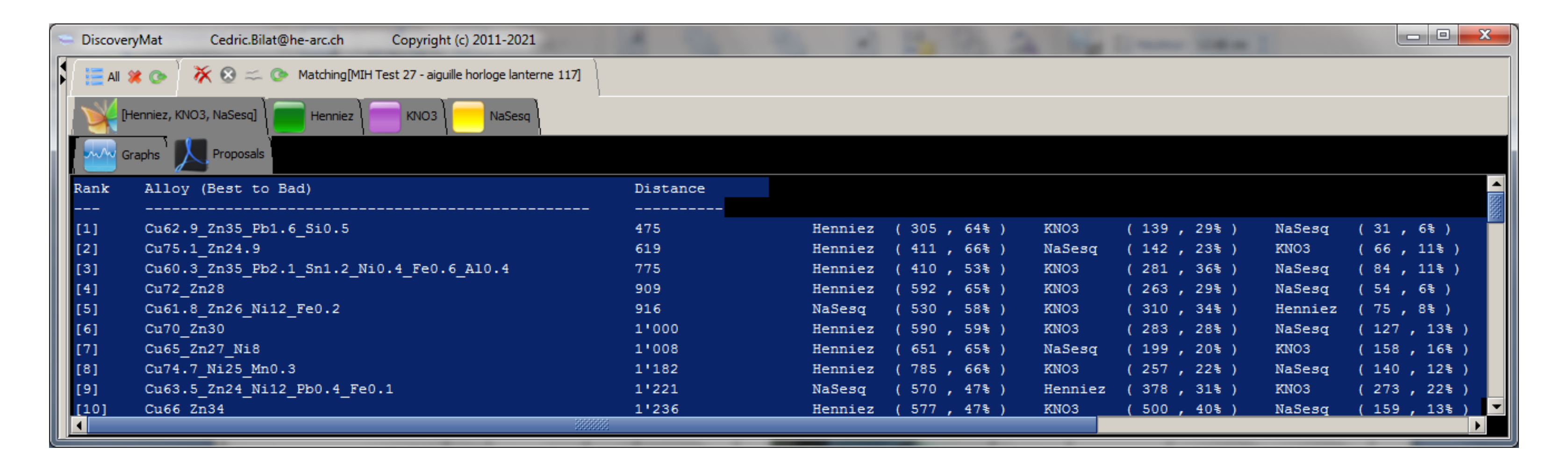
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu85.1_Sn5.8_Zn3.3_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1. Les autres propositions sont d'autres bronzes quaternaires (scores 2-5, 7-10) et un laiton (score 6). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), aussi on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe0.5** (7ème score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **117** | Horloge Lanterne en fer, Italie, XVIIIe s. **Aiguille** L91mm ∅20mm e3mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface intérieure de l'aiguille | Laiton, contenant peut-être un peu de Pb. | Usinage. (sciage, limage, finition). | CuZn35Pb1.6Si **(assez bon matching)**. |



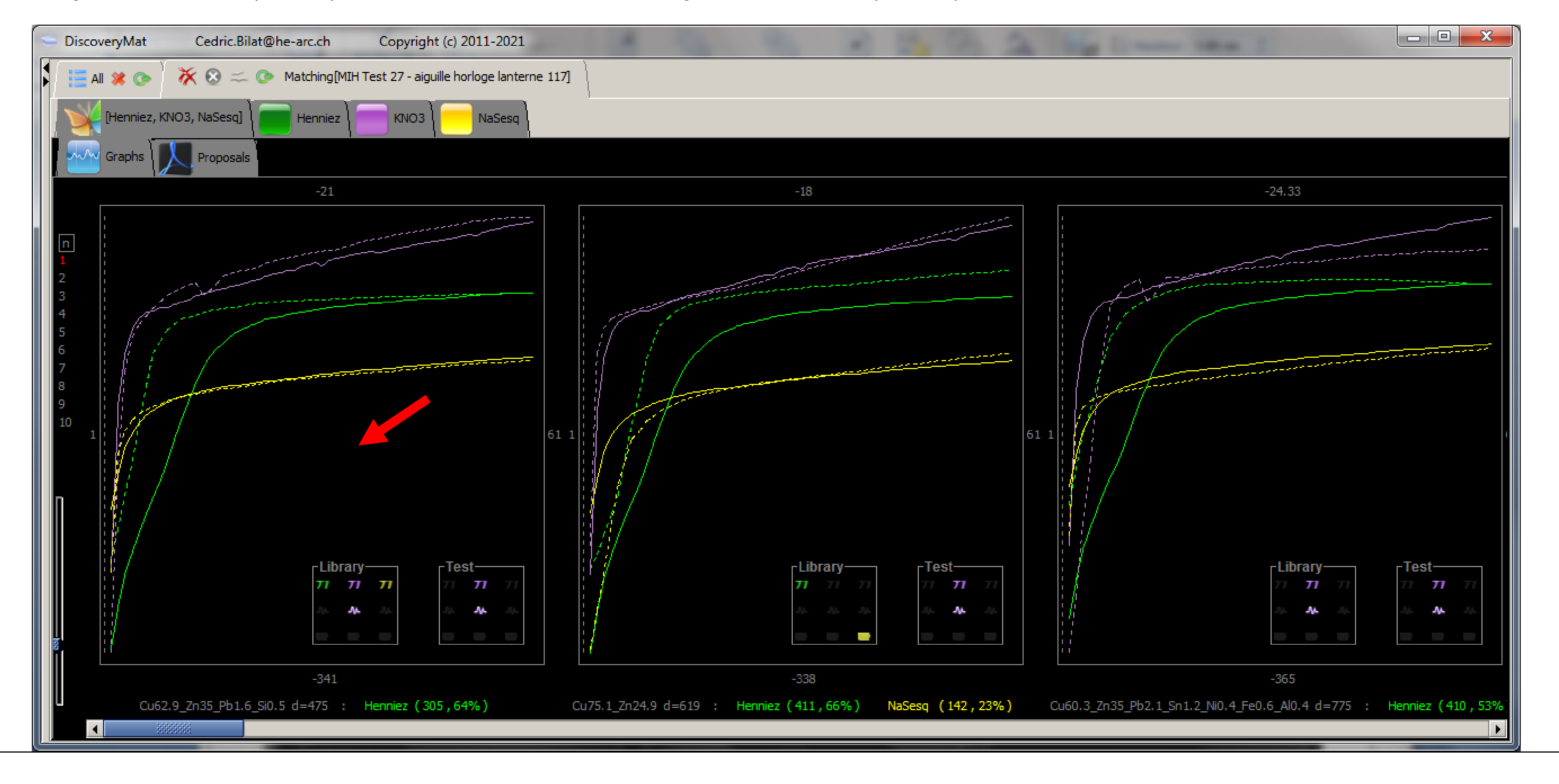
| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 475 | Henniez | ( 305 , 64% ) | KNO3 | ( 139 , 29% ) | NaSesq | ( 31 , 6% ) |
| [2] | Cu75.1_Zn24.9 | 619 | Henniez | ( 411 , 66% ) | NaSesq | ( 142 , 23% ) | KNO3 | ( 66 , 11% ) |
| [3] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 775 | Henniez | ( 410 , 53% ) | KNO3 | ( 281 , 36% ) | NaSesq | ( 84 , 11% ) |
| [4] | Cu72_Zn28 | 909 | Henniez | ( 592 , 65% ) | KNO3 | ( 263 , 29% ) | NaSesq | ( 54 , 6% ) |
| [5] | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | 916 | NaSesq | ( 530 , 58% ) | KNO3 | ( 310 , 34% ) | Henniez | ( 75 , 8% ) |
| [6] | Cu70_Zn30 | 1'000 | Henniez | ( 590 , 59% ) | KNO3 | ( 283 , 28% ) | NaSesq | ( 127 , 13% ) |
| [7] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'008 | Henniez | ( 651 , 65% ) | NaSesq | ( 199 , 20% ) | KNO3 | ( 158 , 16% ) |
| [8] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 1'182 | Henniez | ( 785 , 66% ) | KNO3 | ( 257 , 22% ) | NaSesq | ( 140 , 12% ) |
| [9] | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | 1'221 | NaSesq | ( 570 , 47% ) | Henniez | ( 378 , 31% ) | KNO3 | ( 273 , 22% ) |
| [10] | Cu66_Zn34 | 1'236 | Henniez | ( 577 , 47% ) | KNO3 | ( 500 , 40% ) | NaSesq | ( 159 , 13% ) |







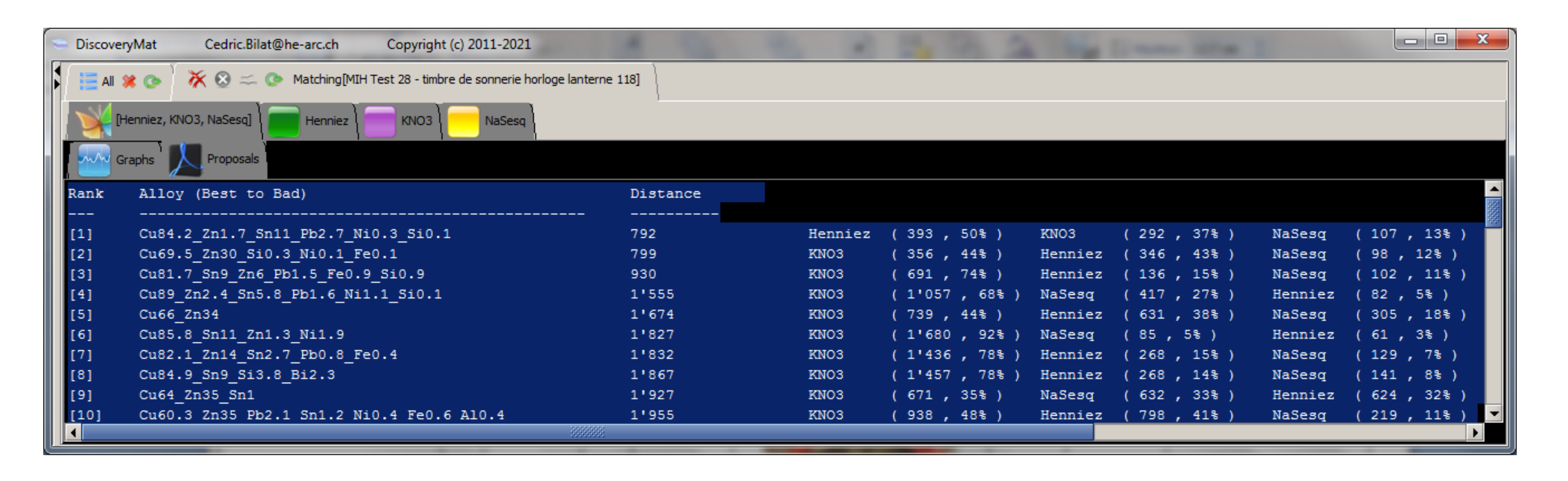
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu62.9_Zn35_ Pb1.6_Si0.5. Les autres propositions sont des laitons (scores 2, 4, 6 et 10), un laiton au plomb (score 3), des maillechorts (scores 5, 7 et 9) et un cupro-nickel (score 8), les 2 derniers étant peu probables. On observe peu de fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), aussi on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn35Pb1.6Si** (1er score)






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **118** | Horloge Lanterne en fer, Italie, XVIIIe s. **Timbre de sonnerie** H47mm ∅max95mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface interne du timbre de sonnerie | Bronze avec 15-20% de Sn environ | Coulée en sable. (Puis reprise par meulage, perçage.) | CuSn11Zn1.7Pb2.7NiSi **(matching médiocre)**. |

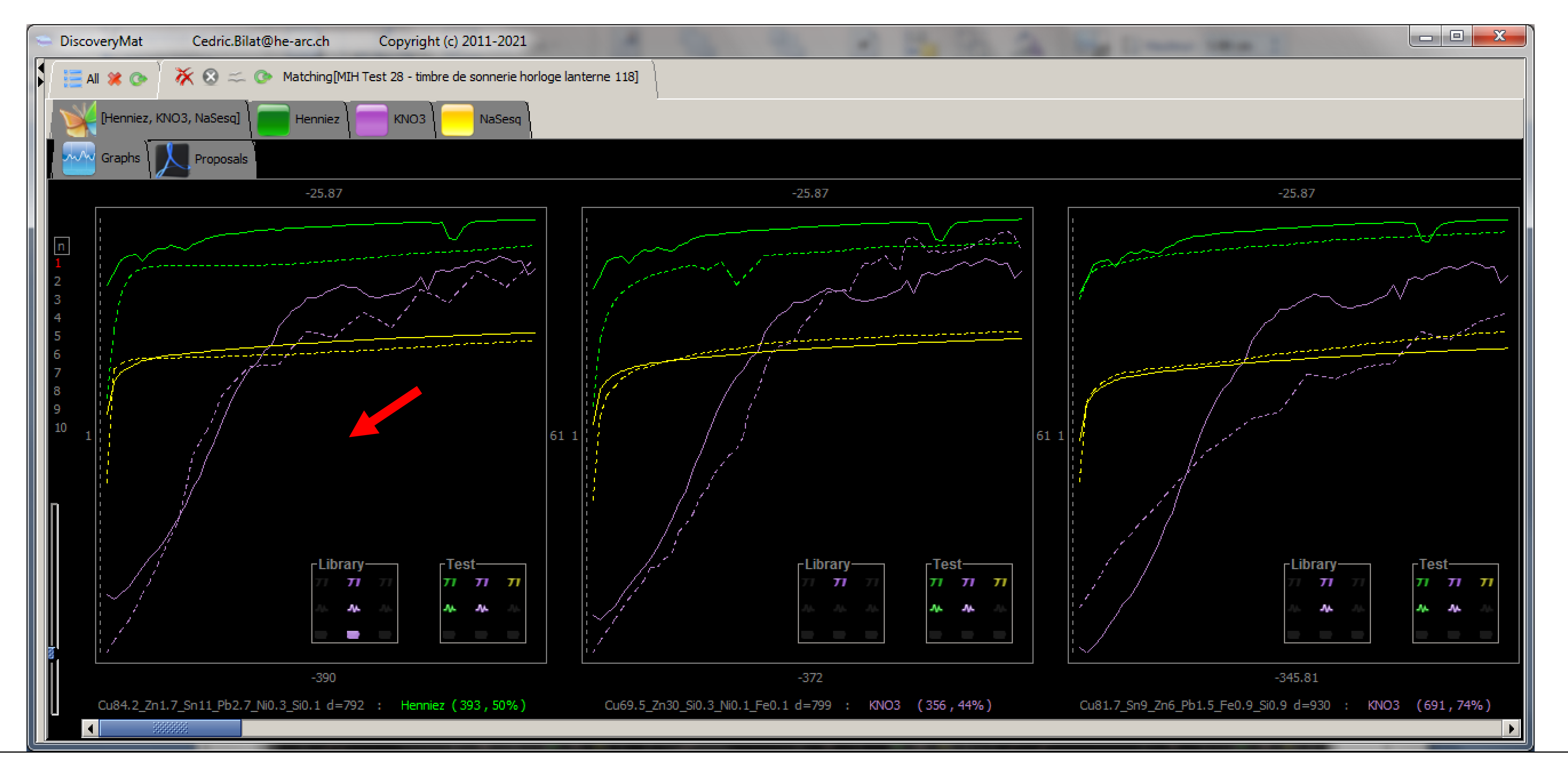



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 792 | Henniez | ( 393 , 50% ) | KNO3 | ( 292 , 37% ) | NaSesq | ( 107 , 13% ) |
| [2] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 799 | KNO3 | ( 356 , 44% ) | Henniez | ( 346 , 43% ) | NaSesq | ( 98 , 12% ) |
| [3] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 930 | KNO3 | ( 691 , 74% ) | Henniez | ( 136 , 15% ) | NaSesq | ( 102 , 11% ) |
| [4] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 1'555 | KNO3 | ( 1'057 , 68% ) | NaSesq | ( 417 , 27% ) | Henniez | ( 82 , 5% ) |
| [5] | Cu66_Zn34 | 1'674 | KNO3 | ( 739 , 44% ) | Henniez | ( 631 , 38% ) | NaSesq | ( 305 , 18% ) |
| [6] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 1'827 | KNO3 | ( 1'680 , 92% ) | NaSesq | ( 85 , 5% ) | Henniez | ( 61 , 3% ) |
| [7] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'832 | KNO3 | ( 1'436 , 78% ) | Henniez | ( 268 , 15% ) | NaSesq | ( 129 , 7% ) |
| [8] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'867 | KNO3 | ( 1'457 , 78% ) | Henniez | ( 268 , 14% ) | NaSesq | ( 141 , 8% ) |
| [9] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'927 | KNO3 | ( 671 , 35% ) | NaSesq | ( 632 , 33% ) | Henniez | ( 624 , 32% ) |
| [10] | Cu60.3 Zn35 Pb2.1 Sn1.2 Ni0.4 Fe0.6 Al0.4 | 1'955 | KNO3 | ( 938 , 48% ) | Henniez | ( 798 , 41% ) | NaSesq | ( 219 , 11% ) |





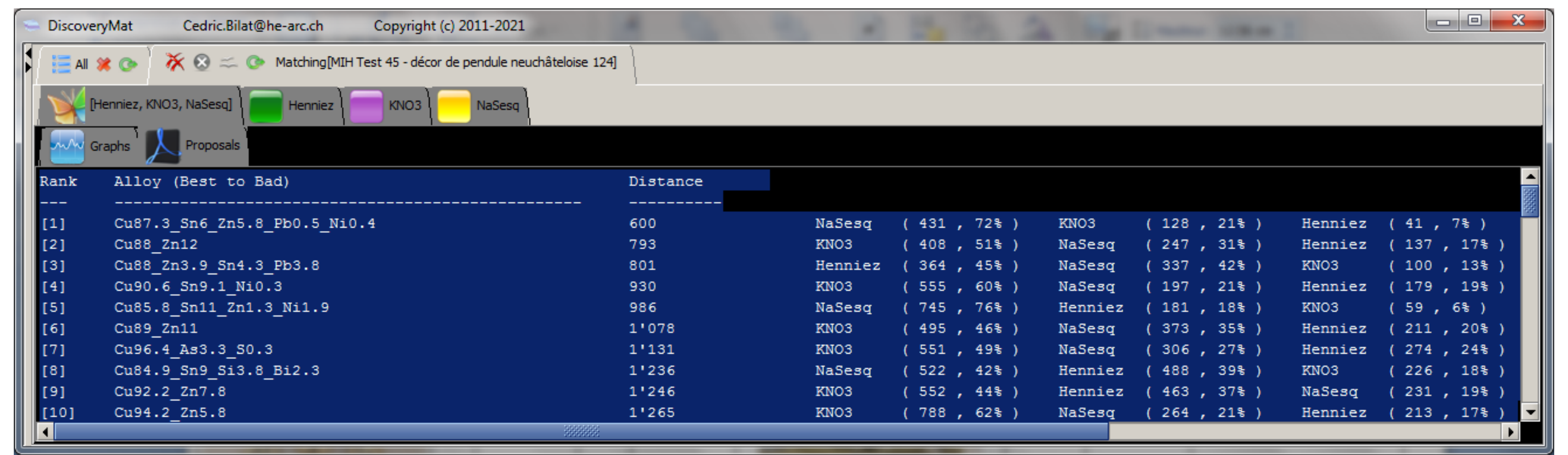
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu84.2_Sn11_Zn1.7_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1. Les autres propositions sont des bronzes quaternaires (scores 3 et 4), un bronze (score 8), un bronze au zinc (score 6), des laitons (scores 2 et 5), des laitons à l'étain (scores 7 et 9) et un laiton au plomb (score 10), les 3 derniers étant peu probables. On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), aussi on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuSn11Zn1.7Pb2.7NiSi** (1[er] score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **124** | Pendule neuchâteloise Louis XVI, XIXe s. **Décor de porte** L195mm l150mm H25mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface interne du décor de porte | Bronze au zinc, avec 10% de Sn environ d'après la couleur. | Coulée en coquille ou en plâtre. Finition mécanique et, éventuel-lement, légère patine. | CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni **(assez bon matching)**. |

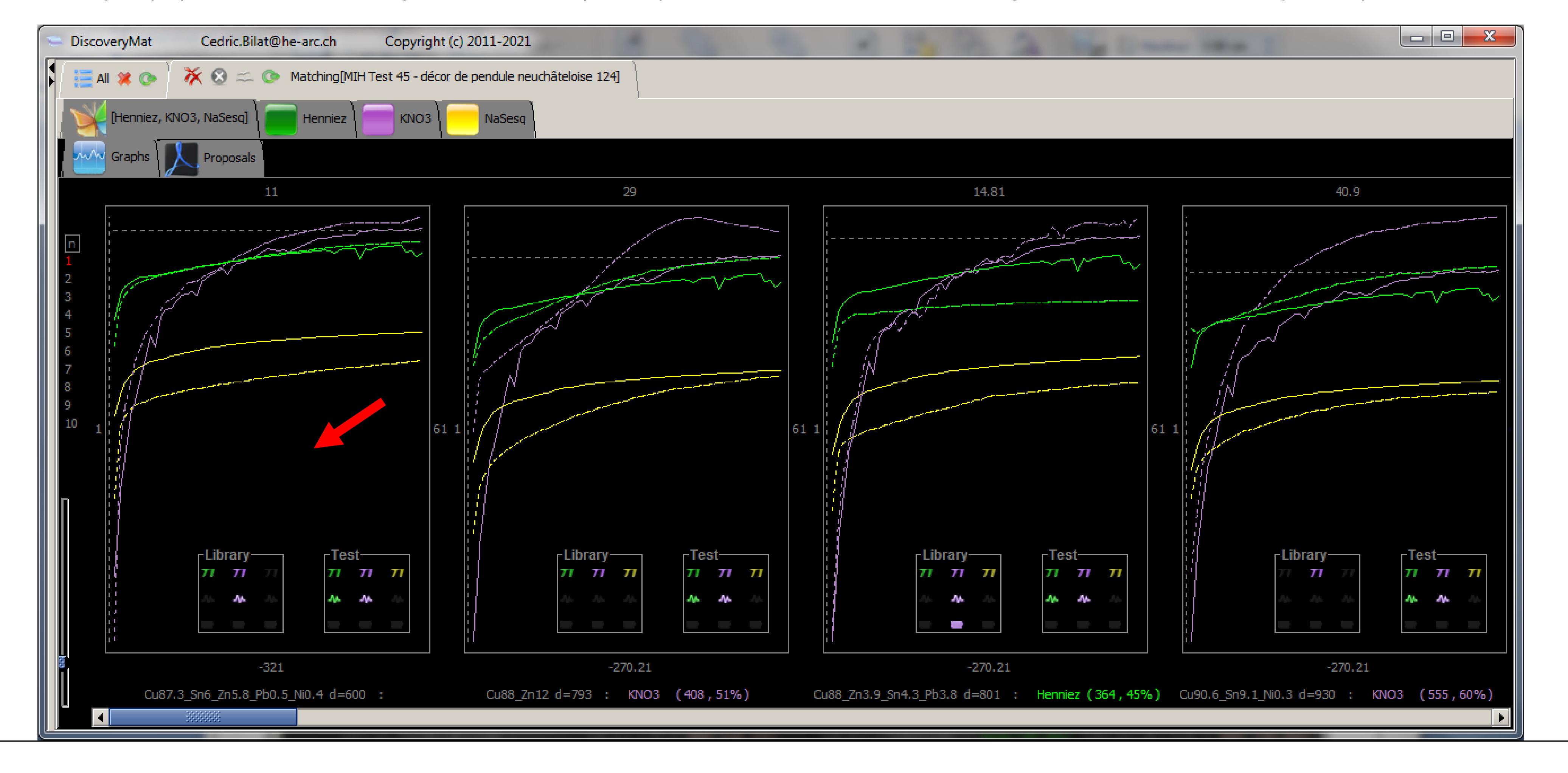



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | 600 | NaSesq | ( 431 , 72% ) | KNO3 | ( 128 , 21% ) | Henniez | ( 41 , 7% ) |
| [2] | Cu88_Zn12 | 793 | KNO3 | ( 408 , 51% ) | NaSesq | ( 247 , 31% ) | Henniez | ( 137 , 17% ) |
| [3] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 801 | Henniez | ( 364 , 45% ) | NaSesq | ( 337 , 42% ) | KNO3 | ( 100 , 13% ) |
| [4] | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3 | 930 | KNO3 | ( 555 , 60% ) | NaSesq | ( 197 , 21% ) | Henniez | ( 179 , 19% ) |
| [5] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 986 | NaSesq | ( 745 , 76% ) | Henniez | ( 181 , 18% ) | KNO3 | ( 59 , 6% ) |
| [6] | Cu89_Zn11 | 1'078 | KNO3 | ( 495 , 46% ) | NaSesq | ( 373 , 35% ) | Henniez | ( 211 , 20% ) |
| [7] | Cu96.4_As3.3_S0.3 | 1'131 | KNO3 | ( 551 , 49% ) | NaSesq | ( 306 , 27% ) | Henniez | ( 274 , 24% ) |
| [8] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'236 | NaSesq | ( 522 , 42% ) | Henniez | ( 488 , 39% ) | KNO3 | ( 226 , 18% ) |
| [9] | Cu92.2_Zn7.8 | 1'246 | KNO3 | ( 552 , 44% ) | Henniez | ( 463 , 37% ) | NaSesq | ( 231 , 19% ) |
| [10] | Cu94.2_Zn5.8 | 1'265 | KNO3 | ( 788 , 62% ) | NaSesq | ( 264 , 21% ) | Henniez | ( 213 , 17% ) |





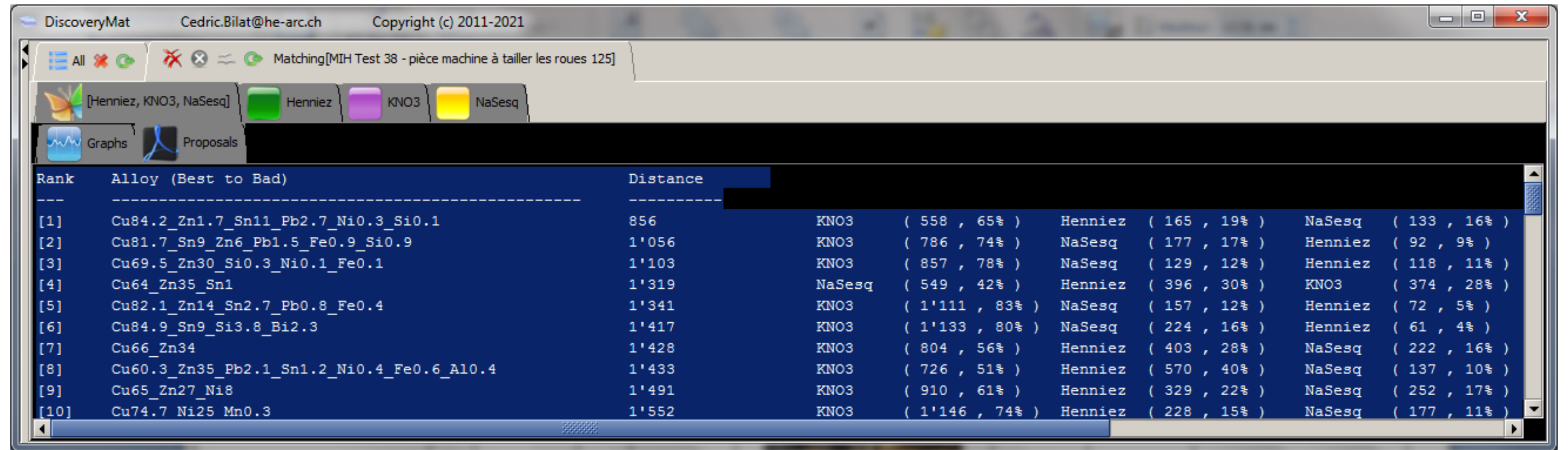
L’utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton à l’étain proche de l’alliage Cu87.3_Zn5.8_Sn6_Pb0.5_Ni0.4. Les autres propositions sont des bronzes (scores 4 et 8), un bronze au zinc (score 5), des laitons (scores 2, 6, 9 et 10), un laiton à l’étain (score 3) et un cuivre à l’arsenic (score 7), le dernier étant peu probable. On observe des fluctuations des potentiels en milieu eau Henniez® et KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l’alliage **CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni0.4** (1er score).






Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **125** | Machine à tailler les roues Schnitze, XVIIIe s. **Pièce détachée** L195mm l95mm H60mm | VI-111 | Salle d'exposition | Dessus de la pièce | Bronze contenant peut-être un peu de Zn et de Pb. Alliage visiblement peu homogène car présence de soufflées, inclusions. | Coulée, puis reprise mécanique (limage, fraisage, perçage, abrasion de surface...). | CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe **(mauvais matching)**. |

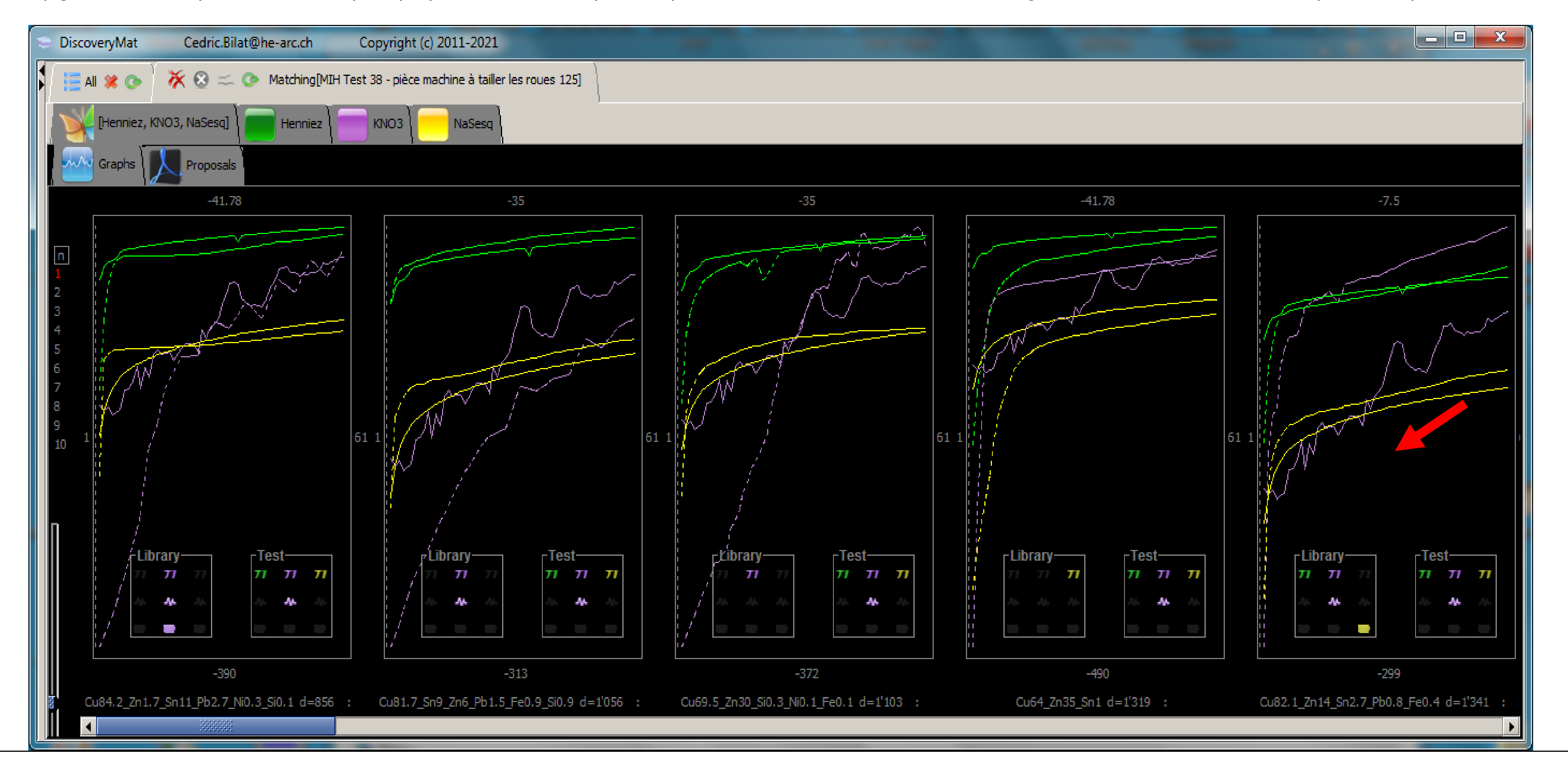



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 856 | KNO3 | ( 558 , 65% ) | Henniez | ( 165 , 19% ) | NaSesq | ( 133 , 16% ) |
| [2] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'056 | KNO3 | ( 786 , 74% ) | NaSesq | ( 177 , 17% ) | Henniez | ( 92 , 9% ) |
| [3] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'103 | KNO3 | ( 857 , 78% ) | NaSesq | ( 129 , 12% ) | Henniez | ( 118 , 11% ) |
| [4] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'319 | NaSesq | ( 549 , 42% ) | Henniez | ( 396 , 30% ) | KNO3 | ( 374 , 28% ) |
| [5] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'341 | KNO3 | ( 1'111 , 83% ) | NaSesq | ( 157 , 12% ) | Henniez | ( 72 , 5% ) |
| [6] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'417 | KNO3 | ( 1'133 , 80% ) | NaSesq | ( 224 , 16% ) | Henniez | ( 61 , 4% ) |
| [7] | Cu66_Zn34 | 1'428 | KNO3 | ( 804 , 56% ) | Henniez | ( 403 , 28% ) | NaSesq | ( 222 , 16% ) |
| [8] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 1'433 | KNO3 | ( 726 , 51% ) | Henniez | ( 570 , 40% ) | NaSesq | ( 137 , 10% ) |
| [9] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'491 | KNO3 | ( 910 , 61% ) | Henniez | ( 329 , 22% ) | NaSesq | ( 252 , 17% ) |
| [10] | Cu74.7 Ni25 Mn0.3 | 1'552 | KNO3 | ( 1'146 , 74% ) | Henniez | ( 228 , 15% ) | NaSesq | ( 177 , 11% ) |

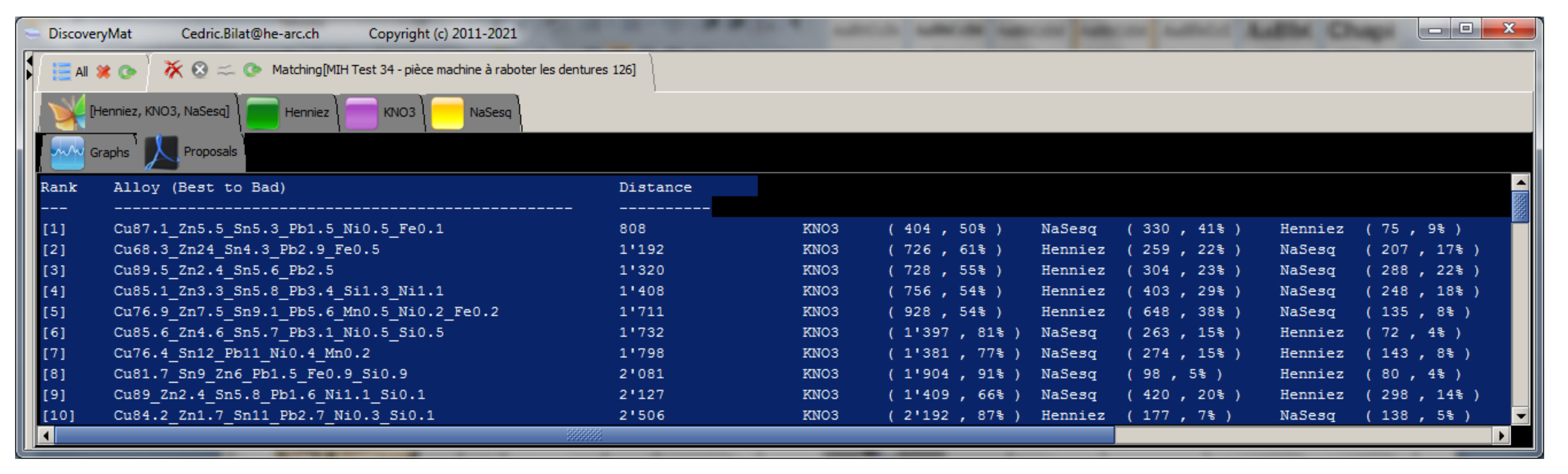




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1. Les autres propositions sont d'autres bronzes quaternaires (scores 2 et 8), des laitons (scores 3 et 7), des laitons à l'étain (scores 4 et 5), un bronze (score 6), un maillechort (score 9) et un cupro-nickel (score 10), les deux derniers étant peu probables. On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe0.4** (5ème score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **126** | Machine à raboter les dentures, début XIXe s. **Pièce détachée** L130mm l59mm H58mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface de la pièce | Laiton à l'étain, avec présence de Pb. Présence d'inclusions. | Coulée, puis reprise mécanique (limage, fraisage, perçage, abrasion de surface...). | CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe **(mauvais matching)**. |

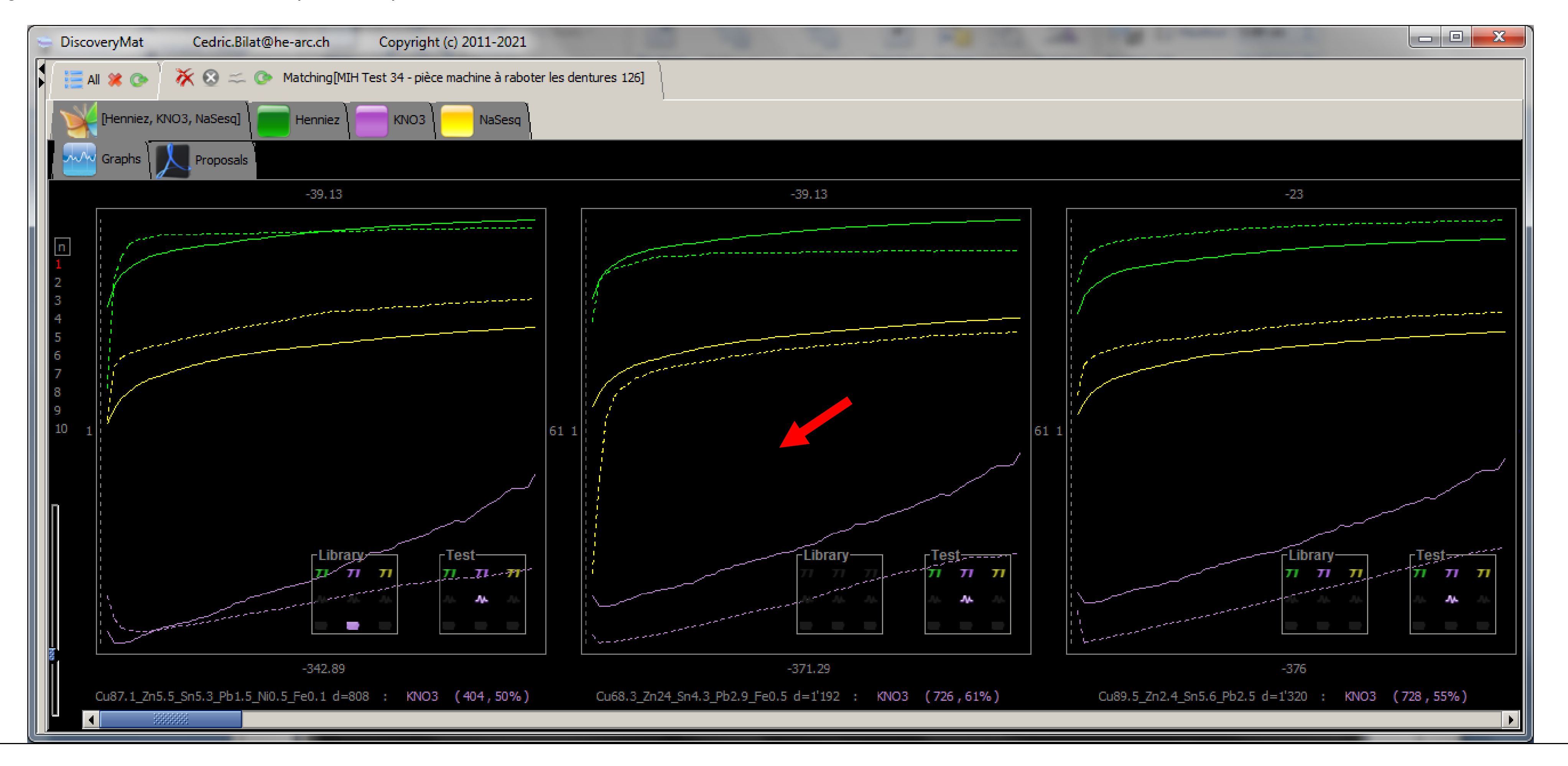



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 | 808 | KNO3 | ( 404 , 50% ) | NaSesq | ( 330 , 41% ) | Henniez | ( 75 , 9% ) |
| [2] | Cu68.3_Zn24_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 | 1'192 | KNO3 | ( 726 , 61% ) | Henniez | ( 259 , 22% ) | NaSesq | ( 207 , 17% ) |
| [3] | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 | 1'320 | KNO3 | ( 728 , 55% ) | Henniez | ( 304 , 23% ) | NaSesq | ( 288 , 22% ) |
| [4] | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Si1.3_Ni1.1 | 1'408 | KNO3 | ( 756 , 54% ) | Henniez | ( 403 , 29% ) | NaSesq | ( 248 , 18% ) |
| [5] | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | 1'711 | KNO3 | ( 928 , 54% ) | Henniez | ( 648 , 38% ) | NaSesq | ( 135 , 8% ) |
| [6] | Cu85.6_Zn4.6_Sn5.7_Pb3.1_Ni0.5_Si0.5 | 1'732 | KNO3 | ( 1'397 , 81% ) | NaSesq | ( 263 , 15% ) | Henniez | ( 72 , 4% ) |
| [7] | Cu76.4_Sn12_Pb11_Ni0.4_Mn0.2 | 1'798 | KNO3 | ( 1'381 , 77% ) | NaSesq | ( 274 , 15% ) | Henniez | ( 143 , 8% ) |
| [8] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 2'081 | KNO3 | ( 1'904 , 91% ) | NaSesq | ( 98 , 5% ) | Henniez | ( 80 , 4% ) |
| [9] | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | 2'127 | KNO3 | ( 1'409 , 66% ) | NaSesq | ( 420 , 20% ) | Henniez | ( 298 , 14% ) |
| [10] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 2'506 | KNO3 | ( 2'192 , 87% ) | Henniez | ( 177 , 7% ) | NaSesq | ( 138 , 5% ) |





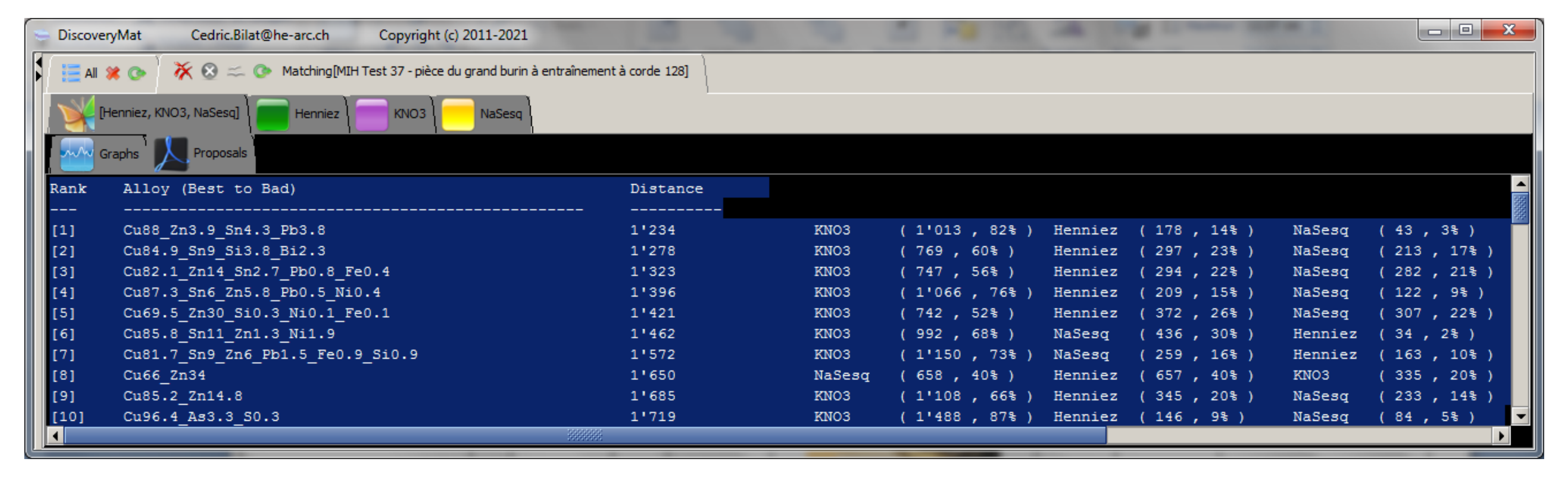
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1. Les autres propositions sont d'autres bronzes quaternaires (scores 2-6, 8-10) et un bronze au plomb (score 7). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), aussi on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe0.5** (2ème score).





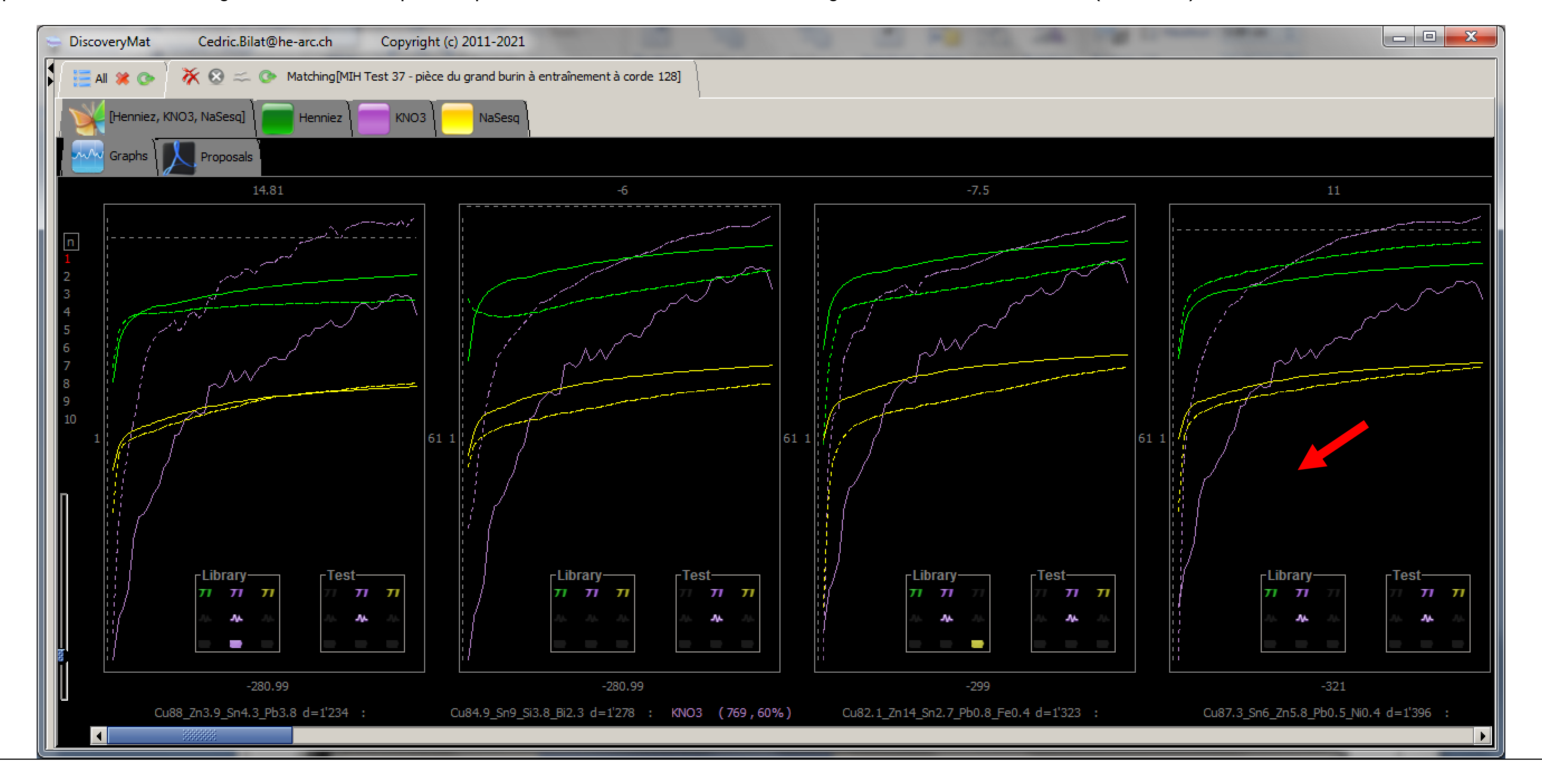

Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **128** | Grand burin fixe à entraînement à corde, XIXe s. **Pièce détachée** ∅25mm e5mm | VI-408 | Salle d'exposition | Sur la surface de la pièce | Bronze au zinc et au plomb. | Coulée, puis reprise mécanique (tournage, perçage). | CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni **(mauvais matching)**. |

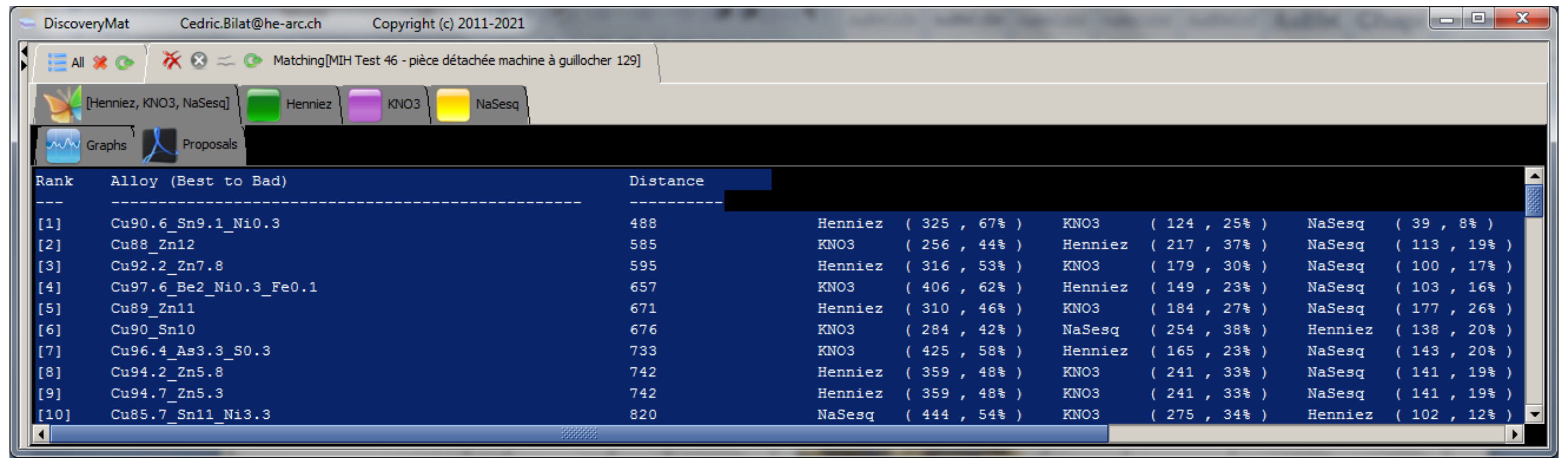



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 1'234 | KNO3 | ( 1'013 , 82% ) | Henniez | ( 178 , 14% ) | NaSesq | ( 43 , 3% ) |
| [2] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 1'278 | KNO3 | ( 769 , 60% ) | Henniez | ( 297 , 23% ) | NaSesq | ( 213 , 17% ) |
| [3] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 1'323 | KNO3 | ( 747 , 56% ) | Henniez | ( 294 , 22% ) | NaSesq | ( 282 , 21% ) |
| [4] | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | 1'396 | KNO3 | ( 1'066 , 76% ) | Henniez | ( 209 , 15% ) | NaSesq | ( 122 , 9% ) |
| [5] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'421 | KNO3 | ( 742 , 52% ) | Henniez | ( 372 , 26% ) | NaSesq | ( 307 , 22% ) |
| [6] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 1'462 | KNO3 | ( 992 , 68% ) | NaSesq | ( 436 , 30% ) | Henniez | ( 34 , 2% ) |
| [7] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 1'572 | KNO3 | ( 1'150 , 73% ) | NaSesq | ( 259 , 16% ) | Henniez | ( 163 , 10% ) |
| [8] | Cu66_Zn34 | 1'650 | NaSesq | ( 658 , 40% ) | Henniez | ( 657 , 40% ) | KNO3 | ( 335 , 20% ) |
| [9] | Cu85.2_Zn14.8 | 1'685 | KNO3 | ( 1'108 , 66% ) | Henniez | ( 345 , 20% ) | NaSesq | ( 233 , 14% ) |
| [10] | Cu96.4_As3.3_S0.3 | 1'719 | KNO3 | ( 1'488 , 87% ) | Henniez | ( 146 , 9% ) | NaSesq | ( 84 , 5% ) |

L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8. Les autres propositions sont un autre bronze quaternaire (score 7), un bronze (score 2), des bronzes au zinc (scores 4 et 6), des laitons (scores 5, 8 et 9), un laiton à l'étain (score 3) et un cuivre arsenic (score 10). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), aussi on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l' alliage **CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni0.4** (4ème score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **129** | Machine à guillocher, XIXe s. **Couvercle de godet d'huile** ∅25-30mm H25mm | ? | Salle d'exposition | Sur la surface intérieure de la pièce | Bronze | Coulée, puis reprise mécanique (tournage, perçage). | CuSn9.1Ni0.3 **(assez bon matching)** |

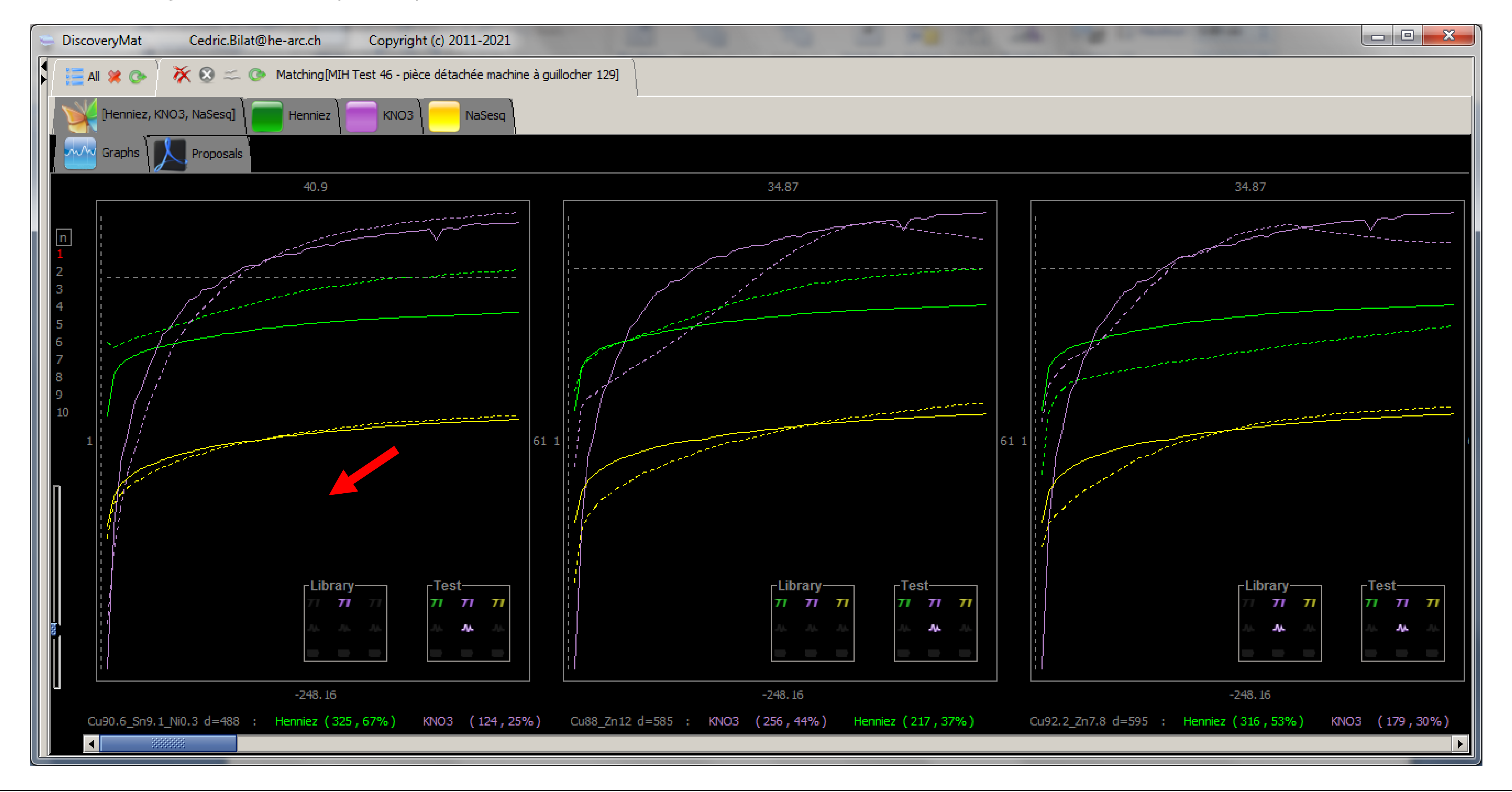



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3 | 488 | Henniez | ( 325 , 67% ) | KNO3 | ( 124 , 25% ) | NaSesq | ( 39 , 8% ) |
| [2] | Cu88_Zn12 | 585 | KNO3 | ( 256 , 44% ) | Henniez | ( 217 , 37% ) | NaSesq | ( 113 , 19% ) |
| [3] | Cu92.2_Zn7.8 | 595 | Henniez | ( 316 , 53% ) | KNO3 | ( 179 , 30% ) | NaSesq | ( 100 , 17% ) |
| [4] | Cu97.6_Be2_Ni0.3_Fe0.1 | 657 | KNO3 | ( 406 , 62% ) | Henniez | ( 149 , 23% ) | NaSesq | ( 103 , 16% ) |
| [5] | Cu89_Zn11 | 671 | Henniez | ( 310 , 46% ) | KNO3 | ( 184 , 27% ) | NaSesq | ( 177 , 26% ) |
| [6] | Cu90_Sn10 | 676 | KNO3 | ( 284 , 42% ) | NaSesq | ( 254 , 38% ) | Henniez | ( 138 , 20% ) |
| [7] | Cu96.4_As3.3_S0.3 | 733 | KNO3 | ( 425 , 58% ) | Henniez | ( 165 , 23% ) | NaSesq | ( 143 , 20% ) |
| [8] | Cu94.2_Zn5.8 | 742 | Henniez | ( 359 , 48% ) | KNO3 | ( 241 , 33% ) | NaSesq | ( 141 , 19% ) |
| [9] | Cu94.7_Zn5.3 | 742 | Henniez | ( 359 , 48% ) | KNO3 | ( 241 , 33% ) | NaSesq | ( 141 , 19% ) |
| [10] | Cu85.7_Sn11_Ni3.3 | 820 | NaSesq | ( 444 , 54% ) | KNO3 | ( 275 , 34% ) | Henniez | ( 102 , 12% ) |

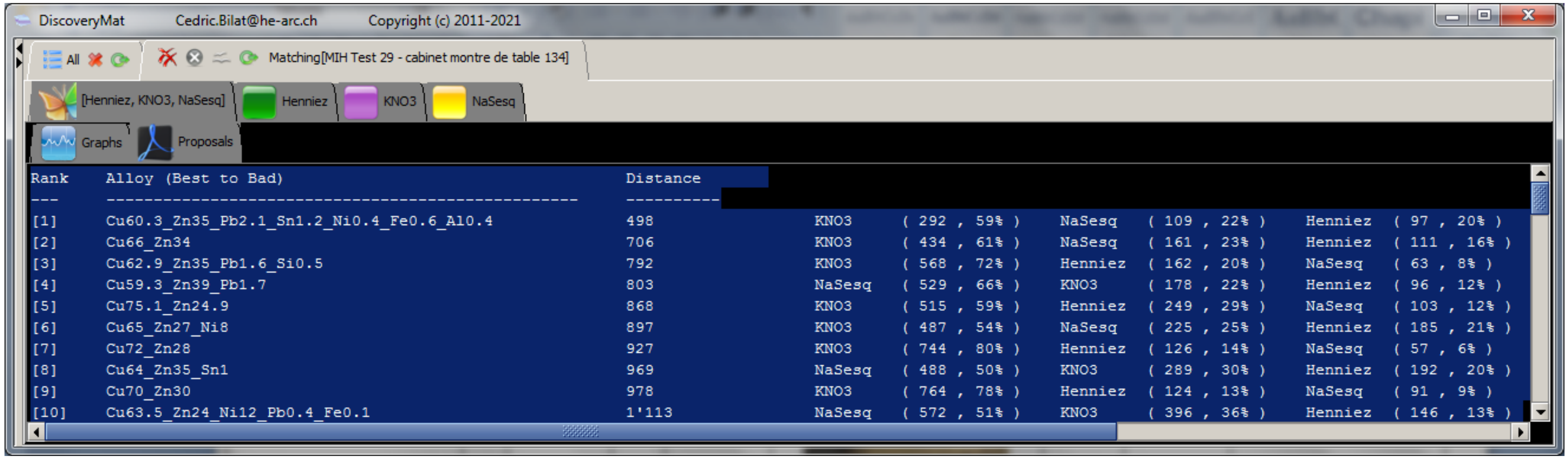




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze proche de l'alliage Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3. Les autres propositions sont des laitons (scores 2, 3, 5, 8 et 9), des bronzes (scores 6 et 10), un cuivre béryllium (score 4) et un cuivre arsenic (score 7). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuSn9.1Ni0.3** (1[er] score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **134** | Montre de table, XVIe s. **Platine sous le timbre de sonnerie** L80mm l80mm eqqs mm | IV-47 | Salle d'exposition | Sur la surface extérieure de la platine | Laiton pour travail à froid. | Laminé ou martelé (puis perçages, assemblages). | CuZn34 (**assez bon matching**) ou CuZn35Pb1.6Si0.5 **(matching médiocre)**. |



DiscoveryMat Cedric.Bilat@he-arc.ch Copyright (c) 2011-2021

All Matching[MIH Test 29 - cabinet montre de table 134]

[Henniez, KNO3, NaSesq] Henniez KNO3 NaSesq

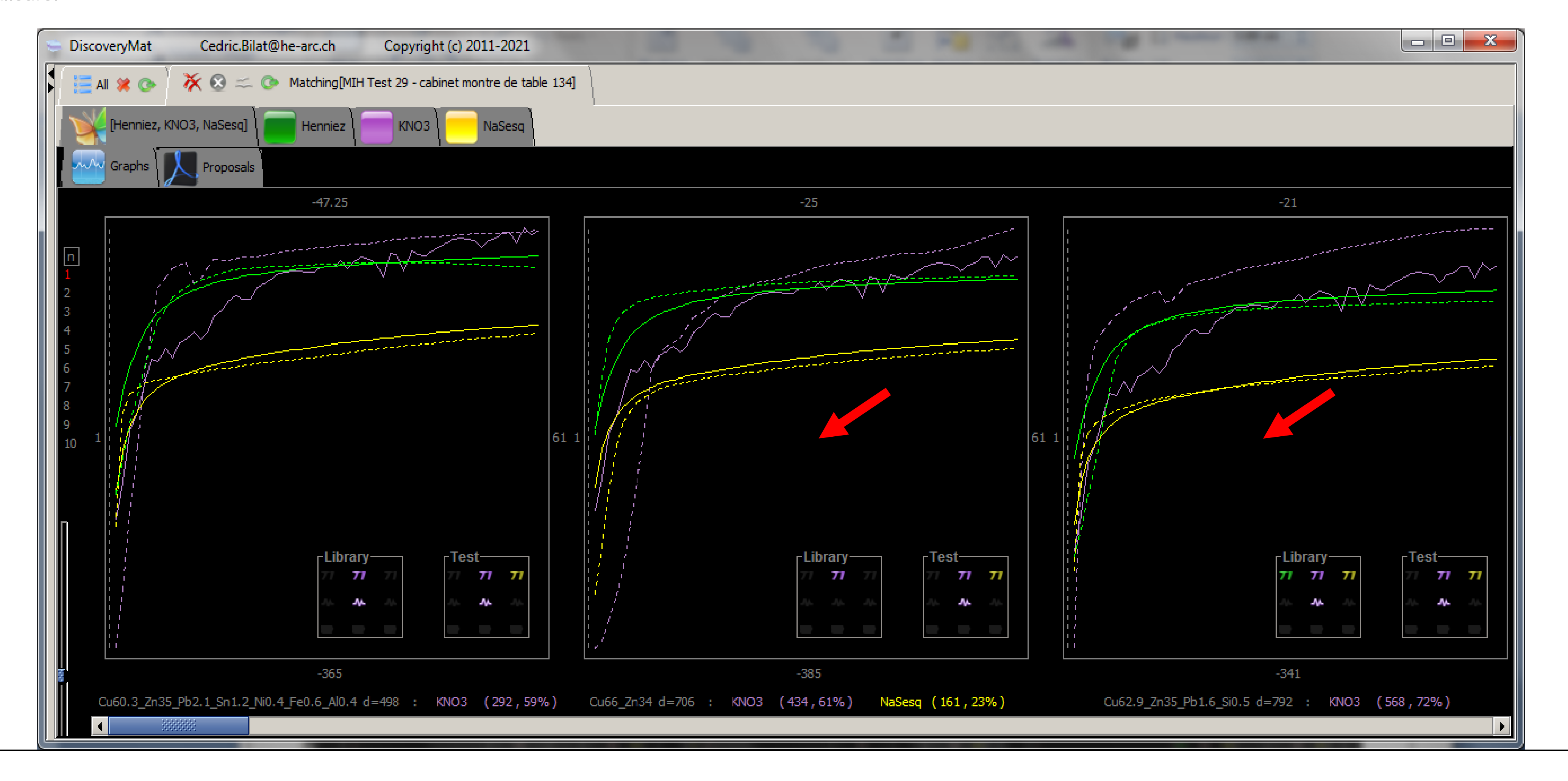
Graphs Proposals

| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 498 | KNO3 | ( 292 , 59% ) | NaSesq | ( 109 , 22% ) | Henniez | ( 97 , 20% ) |
| [2] | Cu66_Zn34 | 706 | KNO3 | ( 434 , 61% ) | NaSesq | ( 161 , 23% ) | Henniez | ( 111 , 16% ) |
| [3] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 792 | KNO3 | ( 568 , 72% ) | Henniez | ( 162 , 20% ) | NaSesq | ( 63 , 8% ) |
| [4] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 803 | NaSesq | ( 529 , 66% ) | KNO3 | ( 178 , 22% ) | Henniez | ( 96 , 12% ) |
| [5] | Cu75.1_Zn24.9 | 868 | KNO3 | ( 515 , 59% ) | Henniez | ( 249 , 29% ) | NaSesq | ( 103 , 12% ) |
| [6] | Cu65_Zn27_Ni8 | 897 | KNO3 | ( 487 , 54% ) | NaSesq | ( 225 , 25% ) | Henniez | ( 185 , 21% ) |
| [7] | Cu72_Zn28 | 927 | KNO3 | ( 744 , 80% ) | Henniez | ( 126 , 14% ) | NaSesq | ( 57 , 6% ) |
| [8] | Cu64_Zn35_Sn1 | 969 | NaSesq | ( 488 , 50% ) | KNO3 | ( 289 , 30% ) | Henniez | ( 192 , 20% ) |
| [9] | Cu70_Zn30 | 978 | KNO3 | ( 764 , 78% ) | Henniez | ( 124 , 13% ) | NaSesq | ( 91 , 9% ) |
| [10] | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | 1'113 | NaSesq | ( 572 , 51% ) | KNO3 | ( 396 , 36% ) | Henniez | ( 146 , 13% ) |





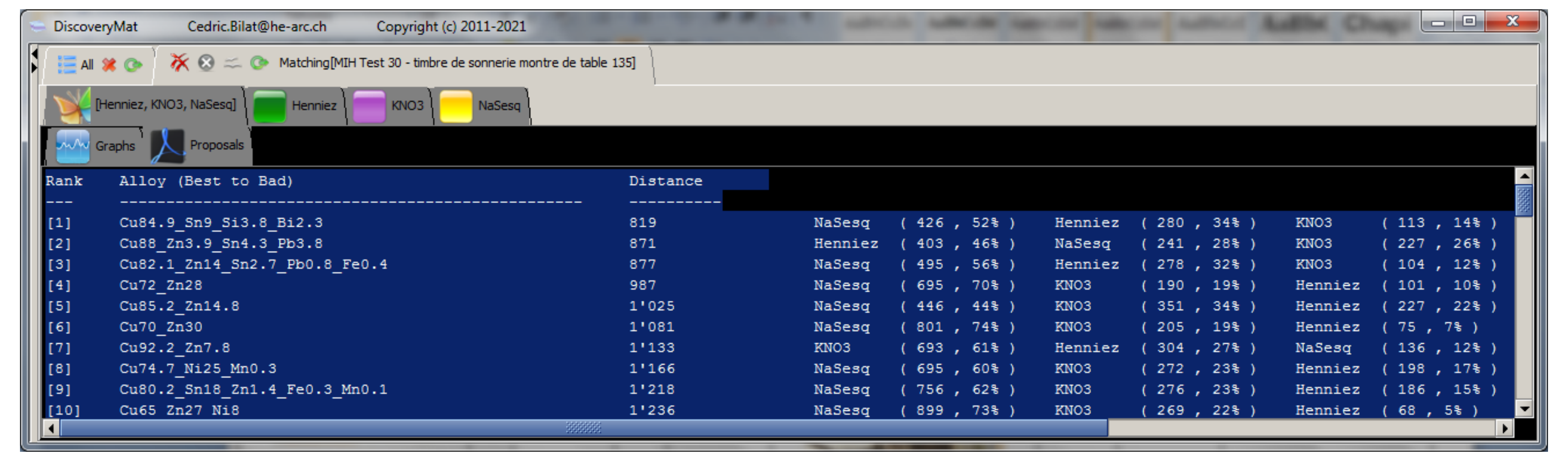
L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. Les autres propositions sont des laitons (scores 2, 5, 7 et 9), d'autres laitons au plomb (scores 3 et 4), des maillechorts (scores 6 et 10) et un laiton à l'étain (score 8), les 2 derniers étant peu probables. On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), aussi on peut proposer comme compositions proches de notre matériau celles des alliages **CuZn34** (2$^{ème}$ score) ou **CuZn35Pb1.6Si0.5** (3$^{ème}$ score). D'après le diagnostic la 2$^{ème}$ option serait la meilleure.





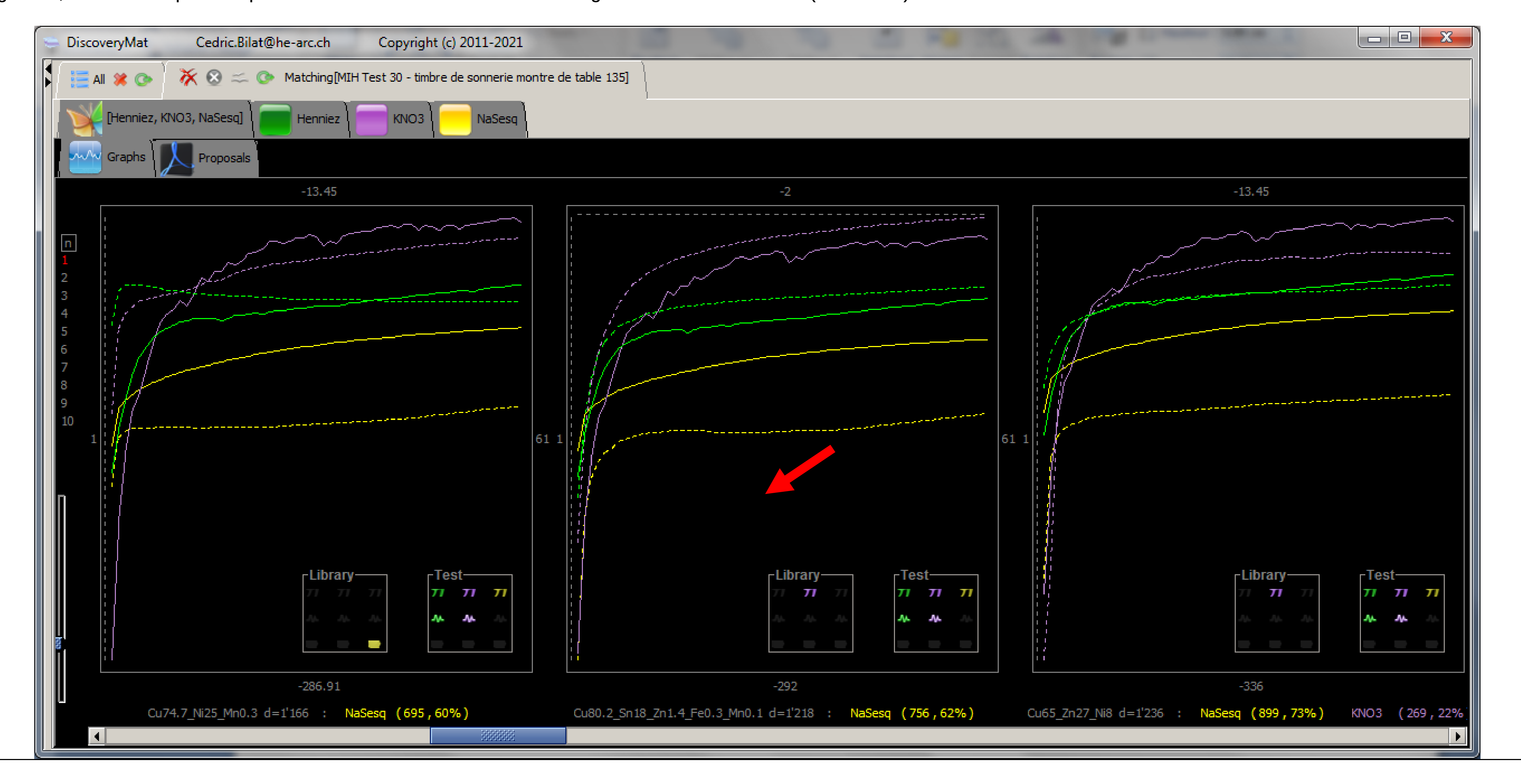

Hes·so
Haute Ecole Spécialisée de Suisse occidentale

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **135** | Montre de table, XVIe s. **Timbre de sonnerie** ∅63mm H ? | IV-47 | Salle d'exposition | Sur la surface interne du timbre de sonnerie | Bronze avec environ 25% de Sn. | Coulée, puis reprise mécanique (tournage, perçage). | CuSn18Zn1.4FeMn **(mauvais matching)**. |

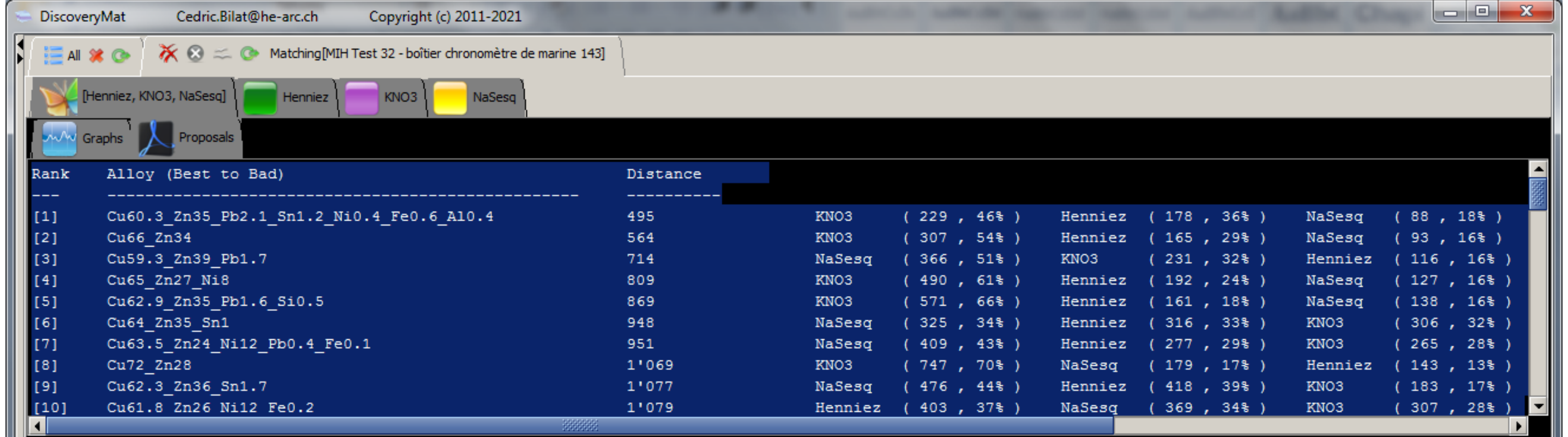



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 819 | NaSesq | ( 426 , 52% ) | Henniez | ( 280 , 34% ) | KNO3 | ( 113 , 14% ) |
| [2] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 871 | Henniez | ( 403 , 46% ) | NaSesq | ( 241 , 28% ) | KNO3 | ( 227 , 26% ) |
| [3] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 877 | NaSesq | ( 495 , 56% ) | Henniez | ( 278 , 32% ) | KNO3 | ( 104 , 12% ) |
| [4] | Cu72_Zn28 | 987 | NaSesq | ( 695 , 70% ) | KNO3 | ( 190 , 19% ) | Henniez | ( 101 , 10% ) |
| [5] | Cu85.2_Zn14.8 | 1'025 | NaSesq | ( 446 , 44% ) | KNO3 | ( 351 , 34% ) | Henniez | ( 227 , 22% ) |
| [6] | Cu70_Zn30 | 1'081 | NaSesq | ( 801 , 74% ) | KNO3 | ( 205 , 19% ) | Henniez | ( 75 , 7% ) |
| [7] | Cu92.2_Zn7.8 | 1'133 | KNO3 | ( 693 , 61% ) | Henniez | ( 304 , 27% ) | NaSesq | ( 136 , 12% ) |
| [8] | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | 1'166 | NaSesq | ( 695 , 60% ) | KNO3 | ( 272 , 23% ) | Henniez | ( 198 , 17% ) |
| [9] | Cu80.2_Sn18_Zn1.4_Fe0.3_Mn0.1 | 1'218 | NaSesq | ( 756 , 62% ) | KNO3 | ( 276 , 23% ) | Henniez | ( 186 , 15% ) |
| [10] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'236 | NaSesq | ( 899 , 73% ) | KNO3 | ( 269 , 22% ) | Henniez | ( 68 , 5% ) |

L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze proche de l'alliage Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3. Les autres propositions sont un bronze à l'étain (score 9), des laitons (scores 4 à 7), un bronze quaternaire (score 2), un laiton à l'étain (score 3), un maillechort (score 10) et un cupro-nickel (score 8). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuSn18Zn1.4FeMn** (9ème score).



| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **143** | Chronomètre de marine, Henri Robert Paris, 1846 **Boîtier** ∅100mm L14mm | IV-90 | Compactus | Sur la surface intérieure de la lunette | Laiton d'usinage pour objet de marine (peut-être un peu moins de Zn que pour un laiton d'usinage normal). | Tournage à partir de barre étirée. | CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl **(assez bon matching)**. |

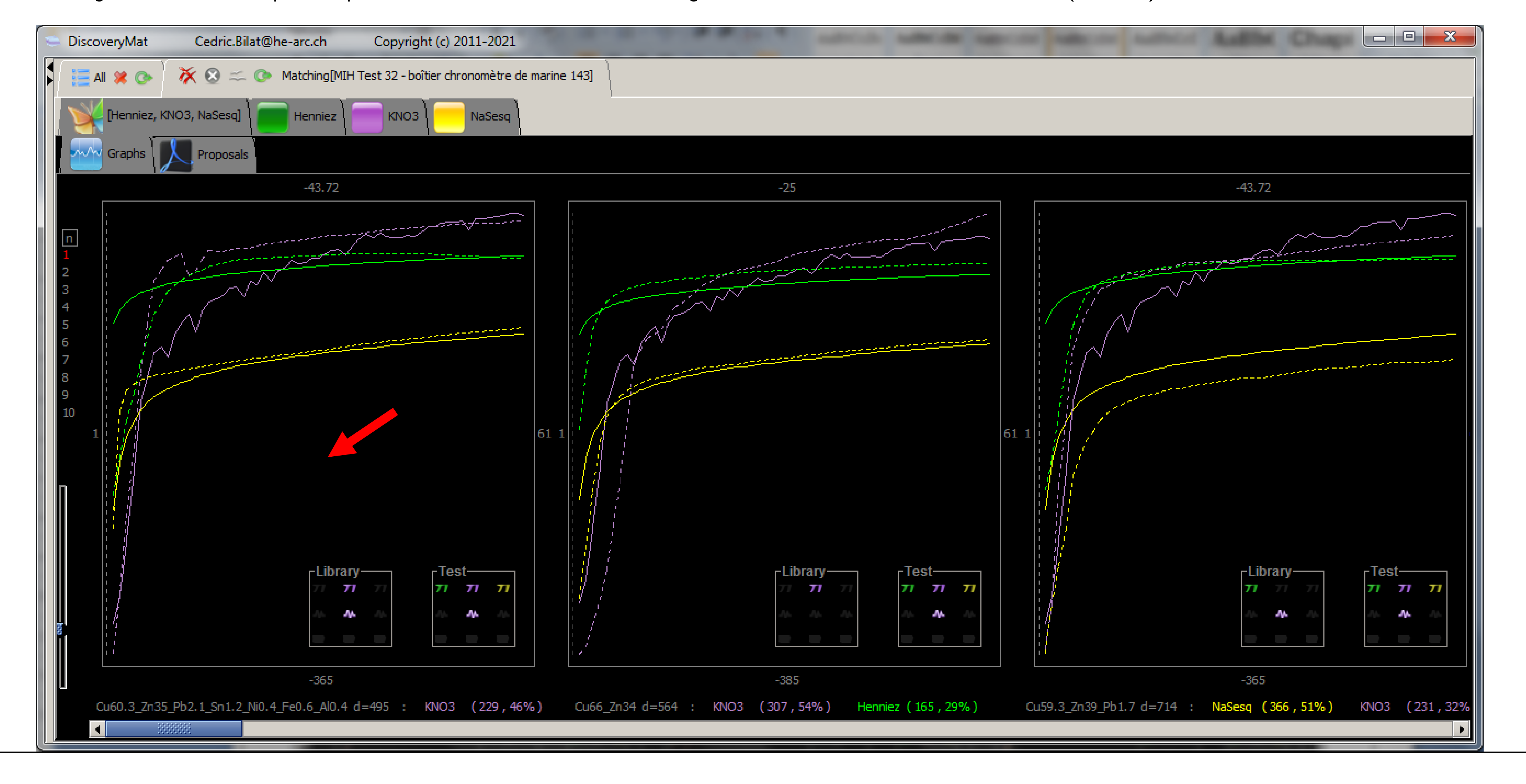



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 495 | KNO3 | ( 229 , 46% ) | Henniez | ( 178 , 36% ) | NaSesq | ( 88 , 18% ) |
| [2] | Cu66_Zn34 | 564 | KNO3 | ( 307 , 54% ) | Henniez | ( 165 , 29% ) | NaSesq | ( 93 , 16% ) |
| [3] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 714 | NaSesq | ( 366 , 51% ) | KNO3 | ( 231 , 32% ) | Henniez | ( 116 , 16% ) |
| [4] | Cu65_Zn27_Ni8 | 809 | KNO3 | ( 490 , 61% ) | Henniez | ( 192 , 24% ) | NaSesq | ( 127 , 16% ) |
| [5] | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | 869 | KNO3 | ( 571 , 66% ) | Henniez | ( 161 , 18% ) | NaSesq | ( 138 , 16% ) |
| [6] | Cu64_Zn35_Sn1 | 948 | NaSesq | ( 325 , 34% ) | Henniez | ( 316 , 33% ) | KNO3 | ( 306 , 32% ) |
| [7] | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | 951 | NaSesq | ( 409 , 43% ) | Henniez | ( 277 , 29% ) | KNO3 | ( 265 , 28% ) |
| [8] | Cu72_Zn28 | 1'069 | KNO3 | ( 747 , 70% ) | NaSesq | ( 179 , 17% ) | Henniez | ( 143 , 13% ) |
| [9] | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | 1'077 | NaSesq | ( 476 , 44% ) | Henniez | ( 418 , 39% ) | KNO3 | ( 183 , 17% ) |
| [10] | Cu61.8 Zn26 Ni12 Fe0.2 | 1'079 | Henniez | ( 403 , 37% ) | NaSesq | ( 369 , 34% ) | KNO3 | ( 307 , 28% ) |



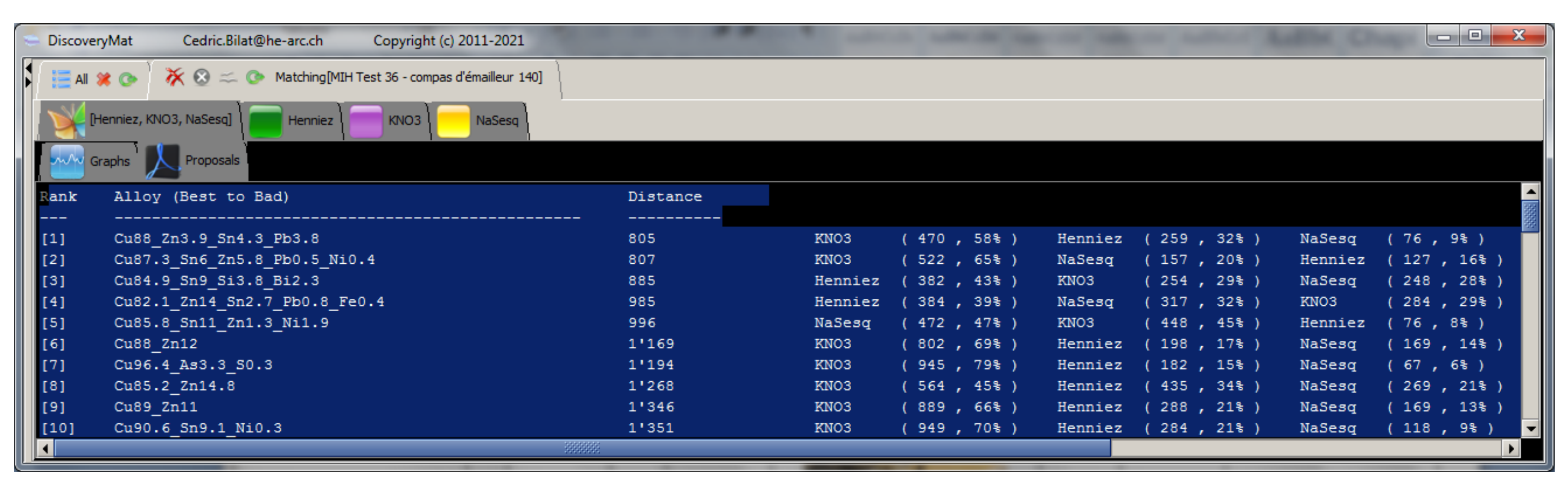


L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un laiton au plomb proche de l'alliage Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. Les autres propositions sont des laitons (scores 2 et 8), d'autres laitons au plomb (scores 3 et 5), des laitons à l'étain (scores 6 et 9) et des maillechorts (scores 4, 7 et 10) peu probables. On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuZn35Pb2.1Sn1.2Ni0.4Fe0.6Al0.4** (1er score).



## Groupe IV

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **140** | **Compas pour émailleur**, début XXe s. L85mm l50mm H15mm | VI 619/620 | Salle d'exposition | Sur la surface externe du compas | Bronze proche d'un cuivre. | Coulée, puis reprise mécanique (limage, perçage...). | CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni et **(matching médiocre)**. |

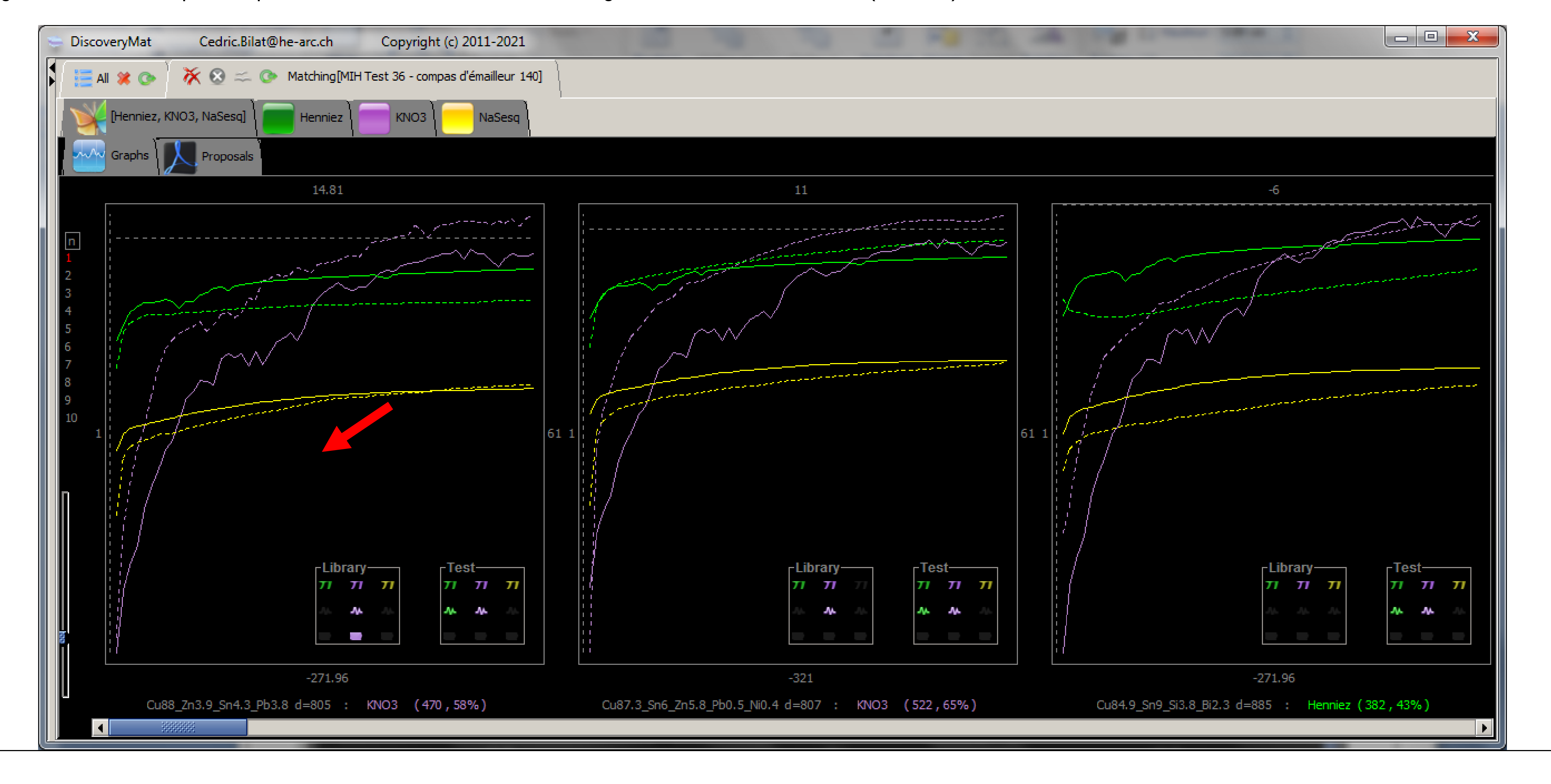



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | 805 | KNO3 | ( 470 , 58% ) | Henniez | ( 259 , 32% ) | NaSesq | ( 76 , 9% ) |
| [2] | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | 807 | KNO3 | ( 522 , 65% ) | NaSesq | ( 157 , 20% ) | Henniez | ( 127 , 16% ) |
| [3] | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2.3 | 885 | Henniez | ( 382 , 43% ) | KNO3 | ( 254 , 29% ) | NaSesq | ( 248 , 28% ) |
| [4] | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | 985 | Henniez | ( 384 , 39% ) | NaSesq | ( 317 , 32% ) | KNO3 | ( 284 , 29% ) |
| [5] | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_Ni1.9 | 996 | NaSesq | ( 472 , 47% ) | KNO3 | ( 448 , 45% ) | Henniez | ( 76 , 8% ) |
| [6] | Cu88_Zn12 | 1'169 | KNO3 | ( 802 , 69% ) | Henniez | ( 198 , 17% ) | NaSesq | ( 169 , 14% ) |
| [7] | Cu96.4_As3.3_S0.3 | 1'194 | KNO3 | ( 945 , 79% ) | Henniez | ( 182 , 15% ) | NaSesq | ( 67 , 6% ) |
| [8] | Cu85.2_Zn14.8 | 1'268 | KNO3 | ( 564 , 45% ) | Henniez | ( 435 , 34% ) | NaSesq | ( 269 , 21% ) |
| [9] | Cu89_Zn11 | 1'346 | KNO3 | ( 889 , 66% ) | Henniez | ( 288 , 21% ) | NaSesq | ( 169 , 13% ) |
| [10] | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3 | 1'351 | KNO3 | ( 949 , 70% ) | Henniez | ( 284 , 21% ) | NaSesq | ( 118 , 9% ) |



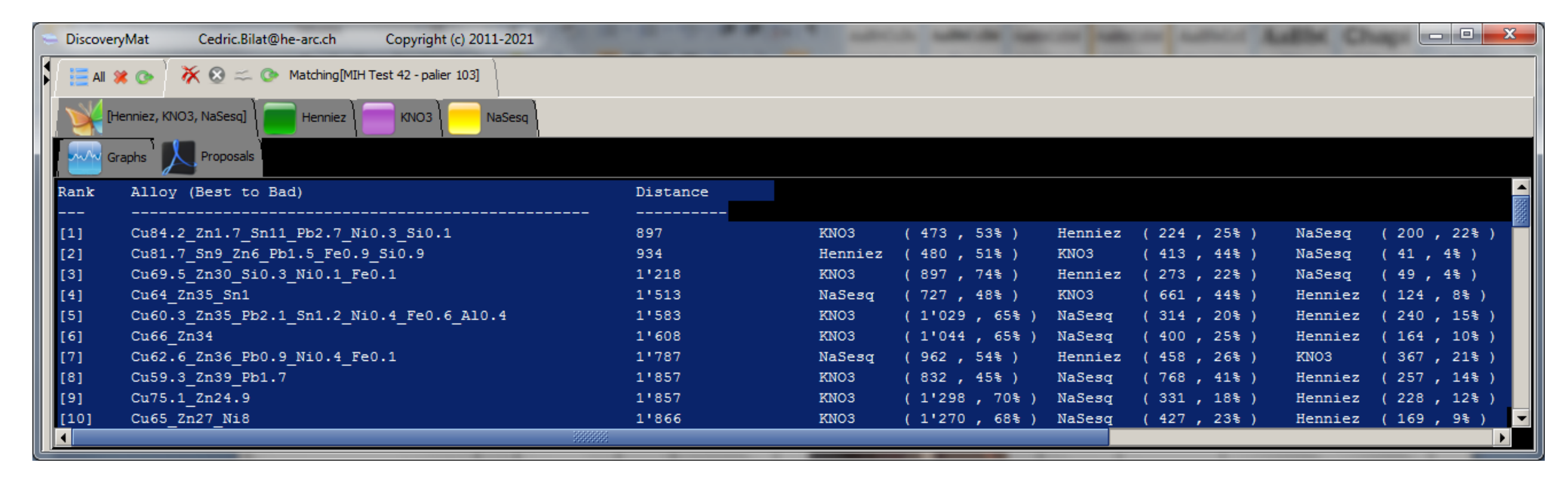


L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8. Les autres propositions sont des bronzes (scores 3 et 10), un laiton à l'étain (score 4), des bronzes au zinc (scores 2 et 5), des laitons (scores 6, 8 et 9) et un cuivre arsenic (score 7). On observe des fluctuations des potentiels en milieu KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer, sur la base du diagnostic, comme composition proche de notre matériau celle de l'alliage **CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni0.4** (1er score).



**Groupe V**

| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **103** | Horloge de tour, XVIIe s. **Palier** L23mm l23mm H25mm | IV-594 | Salle d'exposition | Sur la surface du palier | Bronze au zinc. | Coulée, puis reprise mécanique (limage, perçage...). | CuSn9Zn6Pb1.5FeSi **(assez mauvais matching)**. |

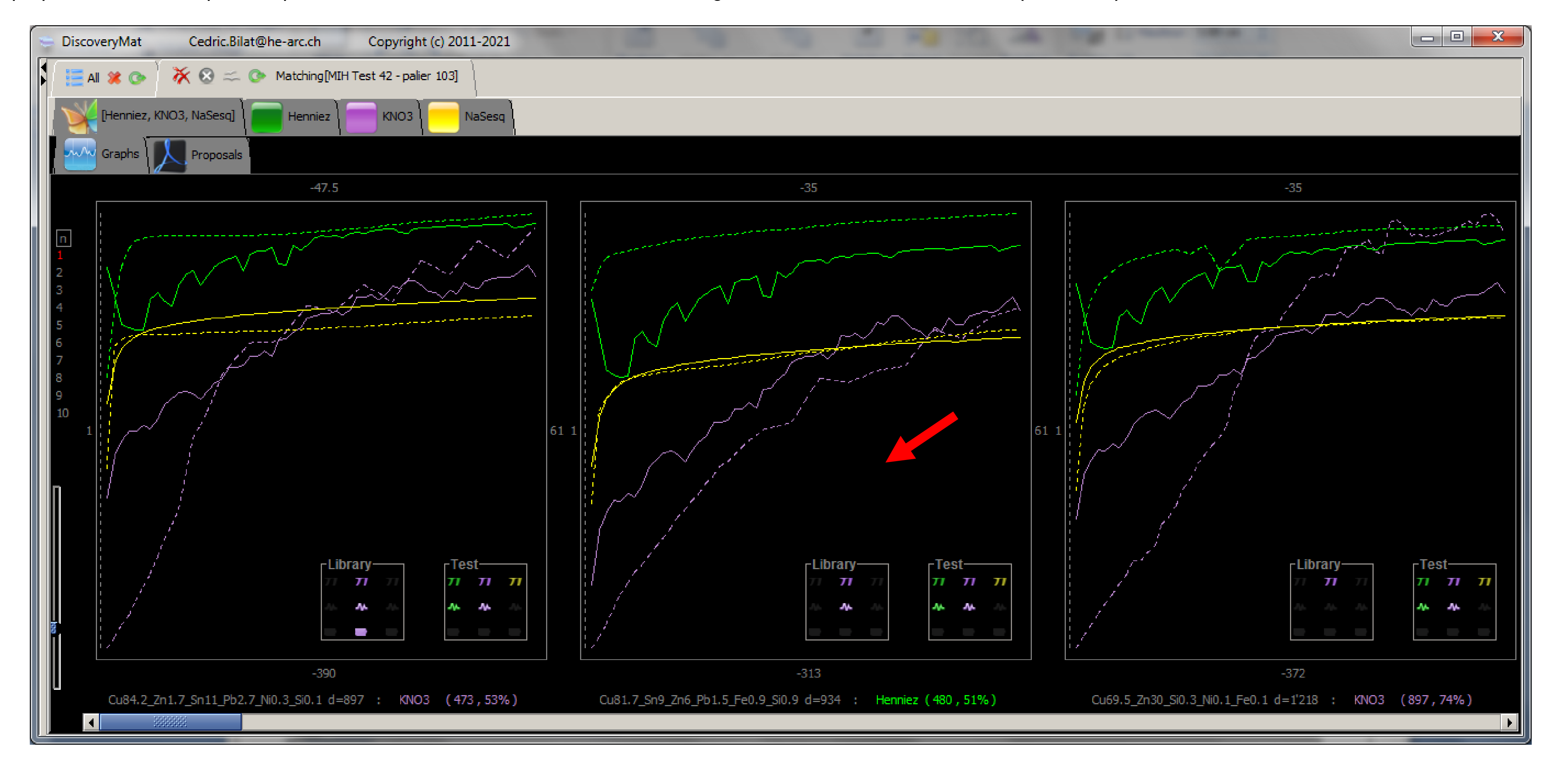



| Rank | Alloy (Best to Bad) | Distance | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [1] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | 897 | KNO3 | ( 473 , 53% ) | Henniez | ( 224 , 25% ) | NaSesq | ( 200 , 22% ) |
| [2] | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | 934 | Henniez | ( 480 , 51% ) | KNO3 | ( 413 , 44% ) | NaSesq | ( 41 , 4% ) |
| [3] | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | 1'218 | KNO3 | ( 897 , 74% ) | Henniez | ( 273 , 22% ) | NaSesq | ( 49 , 4% ) |
| [4] | Cu64_Zn35_Sn1 | 1'513 | NaSesq | ( 727 , 48% ) | KNO3 | ( 661 , 44% ) | Henniez | ( 124 , 8% ) |
| [5] | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | 1'583 | KNO3 | ( 1'029 , 65% ) | NaSesq | ( 314 , 20% ) | Henniez | ( 240 , 15% ) |
| [6] | Cu66_Zn34 | 1'608 | KNO3 | ( 1'044 , 65% ) | NaSesq | ( 400 , 25% ) | Henniez | ( 164 , 10% ) |
| [7] | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | 1'787 | NaSesq | ( 962 , 54% ) | Henniez | ( 458 , 26% ) | KNO3 | ( 367 , 21% ) |
| [8] | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | 1'857 | KNO3 | ( 832 , 45% ) | NaSesq | ( 768 , 41% ) | Henniez | ( 257 , 14% ) |
| [9] | Cu75.1_Zn24.9 | 1'857 | KNO3 | ( 1'298 , 70% ) | NaSesq | ( 331 , 18% ) | Henniez | ( 228 , 12% ) |
| [10] | Cu65_Zn27_Ni8 | 1'866 | KNO3 | ( 1'270 , 68% ) | NaSesq | ( 427 , 23% ) | Henniez | ( 169 , 9% ) |

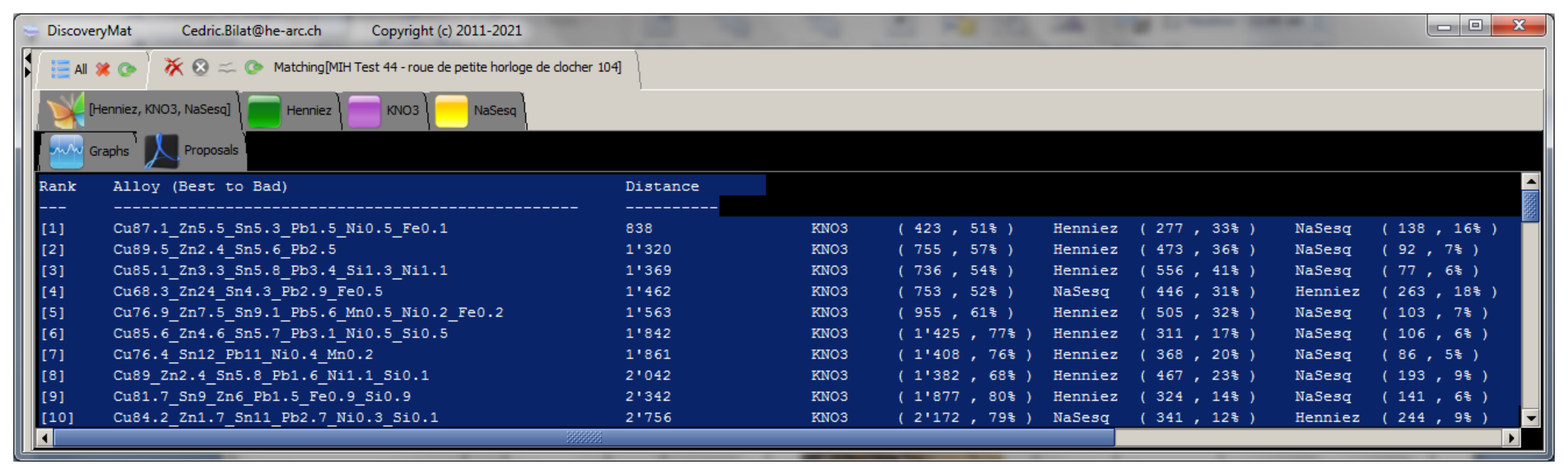




L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu84.2_Zn1.7_Sn11_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1. Les autres propositions sont un autre bronze quaternaire (score 2), des laitons (scores 3, 6 et 9), des laitons au plomb (scores 5, 7 et 8), un laiton à l'étain (score 4) et un maillechort (score 10). On observe des fluctuations des potentiels en milieu eau Henniez® et KNO3. On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer comme composition proche de celle de notre matériau celle de l'alliage **CuSn9Zn6Pb1.5Fe0.9Si0.9** (2ème score).



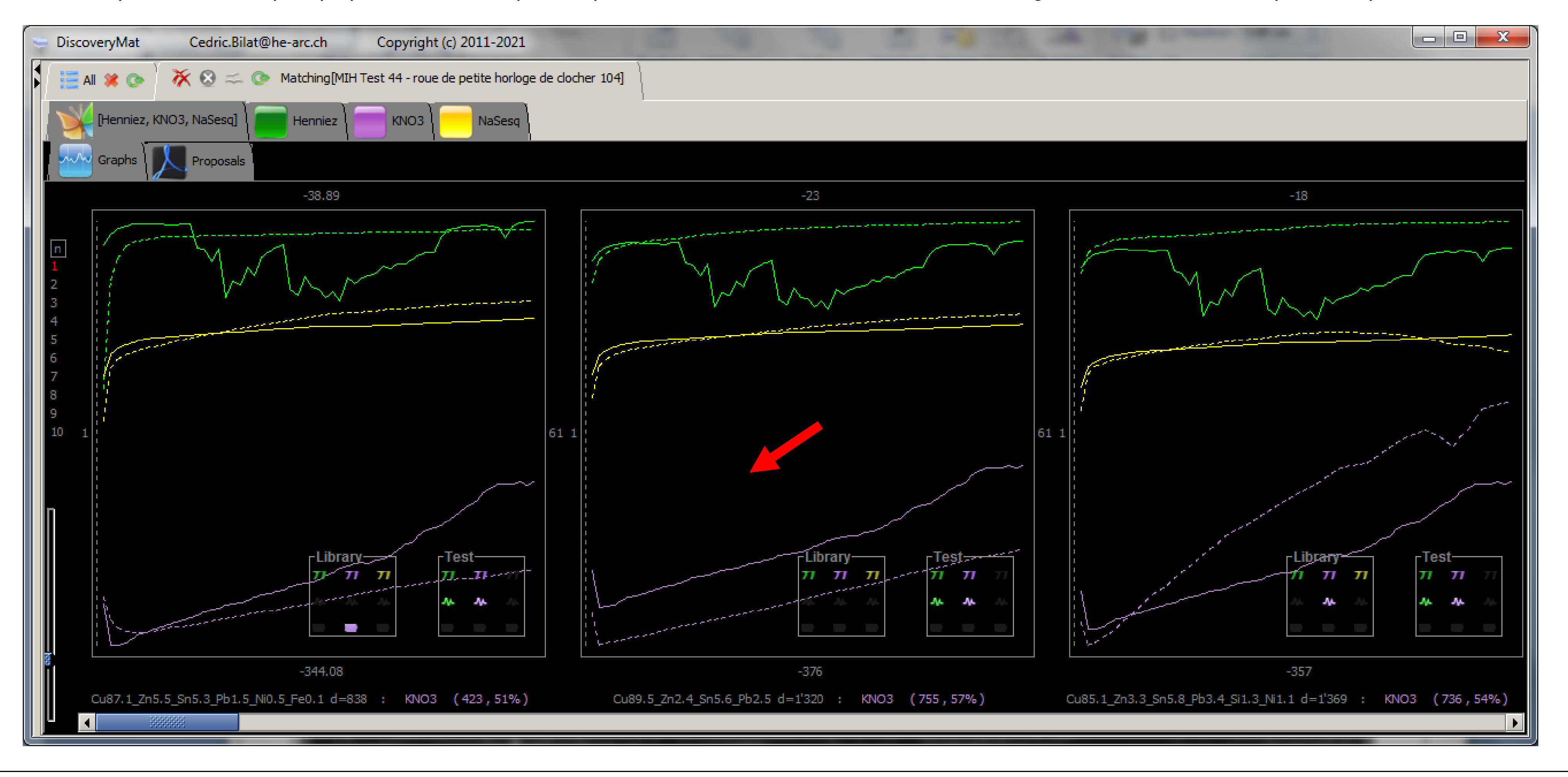
| Photos | N° | Désignation Dimensions | N° inv objet | Localisation | Zone polie / point de mesure | Matériau présumé | Fabrication | Résultats outil CLAMTEC. Hypothèses de composition |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **104** | Petite horloge de clocher, fin XIXe s. **Roue d'entraînement** ∅150mm L13mm | IV-594 | Réserve | Sur une des dents d'une roue d'entraînement | Bronze | Coulée, puis reprise mécanique (tournage, fraisage, perçage, limage). | CuZn2.4Sn5.6Pb2.5 **(mauvais matching)**. |








L'utilisation du logiciel montre que le matériau le plus probable serait un bronze quaternaire proche de l'alliage Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Mo0.5_Fe0.1. Les autres propositions sont d'autres bronzes quaternaires (scores 2 à 6 et 8 à 10) et un bronze au plomb (score 7). On devrait logiquement trouver les tracés en plein au-dessus des tracés en pointillé (figure ci-dessous), néanmoins on peut proposer comme composition proche de celle de notre matériau celle de l' alliage **CuZn2.4Sn5.6Pb2.5** (2$^{ème}$ score).



### 3.5.2. Validation des résultats par analyse non invasive des matériaux avec un spectromètre de fluorescence X portable

Il était prévu à l'origine que les éléments d'objets ou les objets posant des problèmes d'identification soient analysés par la même méthode d'analyse élémentaire que celle utilisée dans le cadre du projet SPAMT-Test. La HE Arc CR s'étant équipée entretemps d'un spectromètre de fluorescence X portable Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+, nous avons décidé d'analyser systématiquement les 47 éléments d'objets et objets présentés dans la section 3.5.1 avec cet outil.

Deux modes opératoires ont été retenus : le mode automatique ou le mode manuel (Fig. 27). Pour le mode automatique le spectromètre est fixé à sa chambre d'analyse et est piloté par le logiciel NDTr. Seuls les éléments d'objets ou objets pouvant être insérés dans la chambre (hauteur de 5cm pour une surface de 10cmx10cm environ) du spectromètre peuvent être analysés selon ce mode. Le mode manuel a été utilisé dans les autres cas. Les analyses ont été réalisées autant que possible au niveau des surfaces prépolies pour les mesures électrochimiques.





Fig. 27 : Modes opératoires utilisés pour l'analyse élémentaire des objets et éléments d'objets retenus avec le spectromètre de fluorescence X portable.

L'analyse a été conduite sous le mode dit général « G » des métaux et le temps d'acquisition était le seul paramètre variable (45, 60 et 70s). Une nouvelle analyse après repolissage de surface a été effectuée dans le cas où les éléments d'objets pouvaient être insérés dans la chambre de mesure. Pour les mesures manuelles, il était difficile de conserver le faisceau exactement au même endroit, ce qui a accentué la dispersion des résultats.

Le tableau 5 présente non seulement les résultats obtenus mais compare ceux-ci aux résultats issus de la section 3.5.1 (Tab. 4) afin d'apprécier la qualité des propositions faites par l'outil d'analyse CLAMTEC. Le contenu des colonnes est détaillé ci-dessous:

- Colonne 1 : cliché de l'élément d'objet ou de l'objet avec indication de la zone d'analyse, du n° CLAMTEC, de la datation et du groupe d'appartenance (I à V),
- Colonne 2 : rappel de la (des) proposition(s) de composition obtenue(s) par l'outil d'analyse de surface CLAMTEC (référence à la section 3.5.1.), celle soulignée étant la plus plausible,
- Colonne 3 : résultats d'analyse en fluo X portable (profondeur analysée jusqu'à 10$\mu$m)
    - Colonne 3a : mention d'une correspondance éventuelle avec une composition se trouvant dans la bibliothèque du spectromètre (en bleu), indication des temps d'acquisition par filtre (low+high+light) et mentions « NP » pour métal non poli, « P » pour métal poli et « Mesure manuelle » si analyse en mode manuelle. Des précisions sont données sur l'état de la surface du métal, la position du spectromètre par rapport à la surface analysée et l'analyse d'éléments exotiques non répertoriées dans les colonnes 3b à 3l.
    - Colonnes 3b à 3l : éléments analysés (en masse). En rouge les concentrations retenues (métal poli ou valeurs moyennes) pour la composition du matériau considéré.
- Colonne 4 : discussion sur les résultats obtenus par rapport aux hypothèses de la colonne 2 et compositions similaires (soulignées) de la base de données. Raisons de la plus ou

moins bonne correspondance (matching) : tracés différents selon les solutions, concentration plus élevée ou plus basse en tel ou tel élément, présence d'un film d'oxyde et mauvaise position de la sonde de la fluoX sur la surface du métal étudié. Mention « Nouveau » si le matériau étudié n'est pas répertorié dans la base de données SPAMT-Test. Son insertion dans celle-ci doit l'enrichir. Les cases surbrillées en jaune correspondent à une analyse erronée de l'outil « CLAMTEC ».

Si on prend le premier élément d'objet étudié dans le tableau 5 (n°102, aiguille de l'horloge du temple de la Sarraz, J.G Baer, 1931, groupe II), l'outil CLAMTEC propose pour les deux compositions les plus plausibles un laiton CuZn30SiNiFe et un bronze quaternaire CuSn9Zn6Pb1.5FeSi. Dans les deux cas le matching est mauvais (écarts de similarité élevés) malgré que les deux propositions soient les 2 premières de la liste donnée par le logiciel « DiscoveryMat ». Il est à noter qu'elles sont très différentes l'une de l'autre. L'observation attentive des tracés semble indiquer que le bronze quaternaire serait le plus proche de la composition réelle du matériau. L'examen des informations complémentaires des tracés dans les cartouches associés à ces mêmes tracés va dans le même sens. L'analyse avec le spectromètre de fluorescence X portable de la même surface (repolie) que celle étudiée avec l'outil CLAMTEC confirme la présence d'un bronze quaternaire (CuZn17Sn3.7Pb2.1SiNiFeSb). Les différences de comportement en milieu KNO3, les concentrations en zinc et en plomb plus élevées tout comme celle en étain plus faible pourraient être à l'origine du mauvais matching obtenu. L'outil CLAMTEC a bien identifié la nature du matériau étudié, seules les concentrations des éléments majoritaires divergent. Le matériau de l'aiguille de l'horloge du temple de la Sarraz doit être intégré dans la base de données SPAMT-Test afin d'enrichir celle-ci.

L'analyse par l'outil CLAMTEC de la platine du mouvement Jaquet-Droz (n°107, XVIIIe s., groupe II, 6ème matériau dans le tableau 5) semble indiquer qu'il s'agit d'un bronze quaternaire CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe. Cette proposition est la première de la liste des compositions proposées par le logiciel « DiscoveryMat » mais l'écart de similarité est élevé (1160). L'observation des tracés tout comme celle des informations complémentaires dans les cartouches associés à ces mêmes tracés indique des divergences nettes. On soupçonne ici une composition réelle différente de celle proposée. L'analyse avec le spectromètre de fluorescence X portable de la même surface (non repolie) que celle étudiée avec l'outil CLAMTEC confirme que la composition proposée est erronée : le matériau étudié est en fait un laiton au plomb de composition CuZn31Pb2Ni. Le matériau de la platine du mouvement Jaquet-Droz doit lui aussi être intégré dans la base de données SPAMT-Test afin d'enrichir celle-ci.

L'analyse par l'outil CLAMTEC du palier de la roue d'échappement de l'horloge américaine (n°110, XXe s., groupe III, 9ème matériau dans le tableau 5) suggère qu'il s'agit d'un laiton au plomb. Les deux compositions les plus plausibles seraient CuZn36PbNiFe et CuZn39Pb2NiFe. Là encore le matching est mauvais dans les deux cas malgré que les deux propositions soient dans les 4 premières de la liste donnée par le logiciel « DiscoveryMat ». L'observation des tracés tout comme celle des informations complémentaires dans les cartouches associés à ces mêmes tracés ne permet pas de choisir plus particulièrement l'une des deux compositions suggérées. L'analyse avec le spectromètre de fluorescence X portable de la même surface (non repolie) que celle étudiée avec l'outil CLAMTEC confirme la présence d'un laiton au plomb (CuZn36.7Pb2). On note que la base de données SPAMT-Test possède un alliage assez proche de notre matériau (CuZn37Pb1.7) pourtant non proposé par l'outil CLAMTEC. Ici les seules différences de concentrations des éléments majoritaires ne permettent pas d'expliquer le mauvais matching. Le mode de fabrication de notre matériau, son usinage pourraient être responsables des problèmes de correspondances observés. En effet le matériau CuZn37Pb1.7 est un produit semi-fini alors que notre matériau a certainement été usiné à partir d'une barre étirée à froid. Le matériau de la de la roue d'échappement de l'Horloge américaine doit comme les deux précédents être intégré dans la base de données SPAMT-Test afin d'enrichir celle-ci.

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Cu** | **Zn** | **Sn** | **Pb** | **Ag** | **Si** | **Ni** | **Fe** | **Mn** | **S** | **Sb** | |
| **102 (1931) - GII** | Laiton **CuZn30SiNiFe** (1er score – **mauvais matching**) ou bronze quaternaire **CuSn9Zn6Pb1.5Fe Si** (2ème score – **mauvais matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **73.57<br>73.56<br>73.57<br>76.07** | **19.76<br>19.74<br>19.85<br>16.98** | **3.3<br>3.26<br>3.3<br>3.69** | **2.11<br>2.13<br>2.10<br>2.08** | | **0.31<br>0.35<br>0.26<br>0.27** | **0.33<br>0.34<br>0.33<br>0.33** | **0,36<br>0,36<br>0,35<br>0.32** | | | **0.13<br>0.13<br>0.13<br>0.14** | **A priori bronze quaternaire** ≠ CuSn9Zn6Pb1.5FeSi. Raisons : KNO3≠, CZn↗, CSn↘ et CPb↗ ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **103 (XVIIe s.) - GIV** | Bronze quaternaire **CuSn9Zn6Pb1.5Fe Si** (2ème score, **assez mauvais matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>**MetalNP: 20+20+20**<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Tranche, surface non polie, non à plat (position instable) (Bi 0.1)** | **73.81<br>76.75<br>75.69** | **13.7<br>13.4<br>13.6** | **4.66<br>4.62<br>4.49** | **2.65<br>2.40<br>2.50** | | **-<br>0.17<br>0.39** | **0.39<br>0.39<br>0.39** | **1.68<br>1.59<br>1.96** | | **0.24<br>-<br>0.35** | **0.38<br>0.40<br>0.38** | **A priori bronze quaternaire** ≠ CuSn9Zn6Pb1.5FeSi. Raisons : Henniez /KNO3, CZn↗, CSn↘ et CPb↗, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **104 (fin XIXe s.) - GV** | Bronze quaternaire **CuZn2.4Sn5.6Pb2.5** (2ème score, **mauvais matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>**MetalNP: 20+20+20**<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté de la roue, non poli (V 0.1)** | **83.95<br>84.25<br>84.16** | **2.5<br>2.5<br>2.47** | **8.71<br>8.72<br>4.74** | **3.63<br>3.62<br>3.74** | | **0.29<br>0.29<br>0.29** | | **0.18<br>0.18<br>0.17** | | | | **A priori bronze quaternaire** ≠ CuZn2.4Sn5.6Pb2.5. Raisons : KNO3≠, CSn↗ et CPb↗, Si, Fe, oxyde, position, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| 105 (début XIXe s.) - GIII | Maillechorts<br>**CuZn26Ni12Fe0.2** (25ème score) et **CuZn24Ni12PbFe** (26ème score) **très très mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté, surface non polie, non à plat (Co 0.1)** | 62.98<br>62.99<br>63.06 | 24.43<br>24.49<br>24.42 | 0.2<br>0.2<br>0.2 | 1.17<br>1.18<br>1.16 | | 0.18<br>-<br>- | 9.97<br>10.0<br>9.98 | 0.87<br>0.86<br>0.84 | | | | **A priori maillechort** ≠ CuZn26Ni12Fe et CuZn24Ni12PbFe. Raisons : KNO3≠, CNi↘, CPb↗, Sn, oxyde, position, usinage?<br>**Nouveau (→base de données)** |
| 106 (XIXe s.) - GIII | Bronze quaternaire **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe** (2ème score, **très mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté, surface non polie, non à plat** | 71.22<br>71.14<br>71.26 | 25.33<br>25.46<br>25.39 | 0.69<br>0.71<br>0.67 | 1.67<br>1.65<br>1.63 | | -<br>-<br>- | 0.18<br>0.18<br>0.18 | 0.69<br>0.71<br>0.68 | | | | **A priori bronze quaternaire** ≠CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe. Raisons : KNO3≠, CPb↘, CSn↘, Ni, oxyde et position ?<br>**Nouveau (→base de données)** |
| 107 (XVIIIe s.) - GII | Bronze quaternaire **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe** (1er score – **mauvais matching**) | **C332PbBs**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté revers, surface non polie** | 66.67<br>66.67<br>66.68 | 31<br>31<br>31 | | 2.00<br>2.06<br>2.02 | | | 0.11<br>0.1<br>0.1 | | | | | **A priori bronze quaternaire** ≠ CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe. **Faux : laiton au plomb !**<br>**Nouveau (→base de données)** |
| 108 (XVIIIe s.) - GII | Laiton au plomb **CuZn36PbNiFe** (4ème score – **très mauvais matching**) ou laiton **CuZn34** (6ème score – **très mauvais matching**) | **C332PbBs**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | 68.1<br>68.1<br>68.1<br>67.9 | 29.8<br>29.8<br>29.8<br>29.8 | | 1.83<br>1.88<br>1.83<br>1.86 | | | | | | | | **A priori laiton au plomb** ≠ CuZn36PbNiFe. Raisons : NaSesq≠, CZn↘, CPb↗, usinage ?<br>**Nouveau (→base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| 109 (XVIIIe s.) - GII | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe** (5ème score – **très mauvais matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **74.65<br>74.70<br>74.67<br>74.63** | **21.62<br>21.61<br>21.67<br>21.66** | **0.93<br>0.93<br>0.93<br>0.95** | **1.79<br>1.76<br>1.78<br>1.78** | | | **0.1<br>0.1<br>0.09<br>0.1** | **0.7<br>0.67<br>0.67<br>0.68** | | | | **A priori laiton à l'étain (+ Pb)**<br>≠ CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe<br>Raisons : KNO3≠, CZn↗, CSn↘, CPb↗ et usinage?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 110 (XXe s.) - GIII | Laitons au plomb **CuZn36PbNiFe** (2ème score, **très mauvais matching**) et **CuZn39Pb2NiFe** (4ème score, **très mauvais matching**) | **MS60Pb – CuZn38Pb**<br>Metal NP : 15+15+15<br>**MetalNP: 20+20+20**<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté face, surface non polie (Cd 0.1)** | **61.28<br>61.16<br>61.17** | **36.57<br>36.68<br>36.65** | | **1.96<br>1.97<br>1.97** | | | | | | | | **A priori laiton au plomb**<br>≠ CuZn36PbNiFe ou CuZn39Pb2NiFe.<br>≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons : KNO3≠, oxyde et usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 112 (XVIIIe s.) - GIII | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe** (5ème score, **assez bon matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté, surface non polie** | **71.84<br>71.92<br>71.75** | **25.77<br>25.74<br>25.87** | **0.1<br>0.1<br>0.11** | **0.44<br>0.42<br>0.44** | | **0.3<br>0.34<br>0.32** | **<0.1<br><0.1<br><0.1** | **0.15<br>0.16<br>0.15** | | **1.21<br>1.2<br>1.2** | | **A priori laiton à l'étain**<br>assez proche de CuZn14Sn2.7PbFe ?<br>**Faux : laiton (+S) !**<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 113 (XVIIIe s.) - GIII | Laiton **CuZn30** (15ème score – **assez mauvais matching**) | **MS70**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle Côté face, surface polie, non repolie** | **69.15<br>69.23<br>69.46** | **30.42<br>30.35<br>30.17** | | **0.1<br>0.1<br>0.1** | | **-<br>0.14<br>-** | | | | | | **A priori laiton**<br>≠ CuZn30 ?<br>Raison : usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| **114 (XVIIIe s.) - GIII** | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuSn6Zn5.8Pb0.5 Ni** (19ème score – **mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie (Se 0.2- W1.7 P2.3)** | **69.17**<br>**69.28**<br>**69.23** | **22.88**<br>**22.87**<br>**22.83** | **0.6**<br>**0.6**<br>**0.6** | **1.2**<br>**1.23**<br>**1.2** | | | **0.26**<br>**0.25**<br>**0.25** | **1.35**<br>**1.35**<br>**1.33** | | | **0.1**<br>**0.11**<br>**0.11** | **A priori laiton au plomb**<br>≠CuSn6Zn5.8Pb0.5Ni.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↗, CPb↗, CFe↗, Sn, Ni, Sb, oxyde et position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **116 (XVIIIe s.) - GIII** | Bronze quaternaire **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe** (7ème score – **très mauvais matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **74.21**<br>**74.21**<br>**74.20**<br>**74.18** | **19.84**<br>**19.86**<br>**19.86**<br>**19.82** | **1.91**<br>**1.94**<br>**1.91**<br>**1.92** | **1.94**<br>**1.95**<br>**1.93**<br>**1.88** | | **0.68**<br>**0.67**<br>**0.7**<br>**0.78** | **0.17**<br>**0.16**<br>**0.17**<br>**0.17** | **0.93**<br>**0.93**<br>**0.94**<br>**0.95** | | | **0.16**<br>**0.16**<br>**0.15**<br>**0.16** | **A priori bronze quaternaire**<br>≠ CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↘, CSn↘, CPb↘, Si, Ni, CFe↗, Sb.<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **117 (XVIIIe s.) - GIII** | Laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si** (1er score – **assez bon matching**) | **MS70 – CuZn30**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **68,1**<br>**68,05**<br>**68,1**<br>**68,23** | **31,4**<br>**31,46**<br>**31,44**<br>**31,28** | | **0,33**<br>**0,34**<br>**0,33**<br>**0,34** | | | | | | | | **A priori laiton au plomb**<br>assez proche de CuZn35Pb1.6Si? Non.<br>Raisons : Henniez≠, CZn↘, CPb↘.<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **118 (XVIIIe s.) - GIII** | Bronze quaternaire **CuSn11Zn1.7Pb2.7NiSi** (1er score – **matching médiocre**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie** | **80,85**<br>**80,78**<br>**80,92** | **8,25**<br>**8,25**<br>**8,27** | **5,00**<br>**5,00**<br>**5,02** | **2,07**<br>**2,08**<br>**2,05** | | **-**<br>**0,27**<br>**-** | **0,33**<br>**0,33**<br>**0,33** | **0,53**<br>**0,54**<br>**0,53** | | **1,83**<br>**1,82**<br>**1,82** | **0,12**<br>**0,12**<br>**0,12** | **A priori bronze quaternaire**<br>≠<br>CuSn11Zn1.7Pb2.7NiSi.<br>Raisons : Henniez≠, Zn↗, CSn↘, CPb↘, CFe↗, S, Sb, oxyde.<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| 124 (XIXe s.) - GIII | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb)<br>**CuSn6Zn5.8PbNi**<br>(1er score – **assez bon matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté opposé et poli, non repoli** | **72.42**<br>**72.78** | **24.6**<br>**24.3** | | **2,04**<br>**2,08** | | **-**<br>**0,46** | **0.12**<br>**0.12** | **0.15**<br>**0.15** | | | **0.2**<br>**-** | **A priori laiton à l'étain**<br>assez proche de CuSn6Zn5.8PbNi ?<br>**Faux : laiton au plomb !**<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 125 (XVIIIe s.) – GIII | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb)<br>**CuZn14Sn2.7PbFe**<br>(5ème score – **mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Surface non polie.** | **74.27**<br>**74.94**<br>**74.75** | **20.38**<br>**20.50**<br>**20.41** | **2.22**<br>**1.15**<br>**1.13** | **1.18**<br>**1.38**<br>**1.58** | | | **0,51**<br>**0.53**<br>**0.53** | **1.12**<br>**1.16**<br>**1.2** | | | **-**<br>**-**<br>**0.08** | **A priori laiton à l'étain**<br>≠ CuZn14Sn2.7PbFe.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↗, CPb↗, Ni, oxyde, position, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 126 (début XIXe s.) - GIII | Bronze quaternaire<br>**CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe** (2ème score – **mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté, surface non polie.** | **77.95**<br>**77.95**<br>**77.84** | **16.15**<br>**16.10**<br>**16,14** | **2.01**<br>**2.01**<br>**2.05** | **2.68**<br>**2,72**<br>**2.80** | | **0.37**<br>**0.38**<br>**0.31** | **0,12**<br>**0,12**<br>**0,12** | **0,48**<br>**0,49**<br>**0,51** | | | **0,1**<br>**0,1**<br>**0,1** | **A priori bronze quaternaire**<br>≠ CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↘, CSn↘, CPb↘, Si, Ni, Sb, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 128 (XIXe s.) - GIII | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb)<br>**CuSn6Zn5.8PbNi**<br>(4ème score, **mauvais matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **86.27**<br>**86.32**<br>**86.32**<br>**86.31** | **8.81**<br>**8.80**<br>**8.82**<br>**8.84** | **2.76**<br>**2.75**<br>**2.77**<br>**2.75** | **1.39**<br>**1.39**<br>**1.39**<br>**1.37** | | **0.2**<br>**0.14**<br>**-**<br>**-** | **0.1**<br>**0.1**<br>**0.1**<br>**0.1** | **0.25**<br>**0.27**<br>**0.27**<br>**0.28** | | | **0.13**<br>**0.13**<br>**0.12**<br>**0.13** | **A priori laiton à l'étain**<br>≠ CuZn5.8Sn6PbNi.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↗, CSn↘, CPb↗, Fe, Sb ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **129 (XIXe s.) - GIII** | Bronze<br>**CuSn9.1Ni**<br>(1er score, **assez bon matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté face, surface non repolie** | **88.1**<br>**87.4** | **1.41**<br>**1.38** | **8.9**<br>**8.9** | **0.77**<br>**0.84** | | **0.23**<br>**0,9** | | **0.29**<br>**0.33** | | | | **A priori bronze** assez proche de CuSn9.1Ni ? Non.<br>Raisons : Henniez≠, CZn↗, CSn↘, CPb↗, Si, Fe, oxyde ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **134 (XVIe s.) - GIII** | Laiton<br>**CuZn34** (2ème score, **assez bon matching**) ou laiton au plomb **<u>CuZn35Pb1.6Si</u>** (3ème score, **matching médiocre**) | **C332PbBs**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté face, surface non repolie** | **67.2**<br>**67.17**<br>**67.48** | **30.9**<br>**30.8**<br>**30.8** | | **0.80**<br>**0.79**<br>**0.84** | | **0.2**<br>**0.35**<br>**0.41** | **0.27**<br>**0.27**<br>**0.28** | | | **0,34**<br>**0,42**<br>**0.24** | | **A priori laiton (au Pb)** assez proche de CuZn34 et ≠ CuZn35Pb1.6Si.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↘, CPb↗, Ni, Fe, Sb, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **135 (XVIe s.) - GIII** | Bronze riche en Sn<br>**CuSn18Zn1.4FeMn**<br>(9ème score, **mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie**<br>**(Ti 0,14-0,17)** | **72,25**<br>**72,26**<br>**72,27** | **6,64**<br>**6,71**<br>**6,66** | **19,04**<br>**19,06**<br>**19,07** | **0,83**<br>**0,81**<br>**0,81** | | **0,46**<br>**0,35**<br>**0,38** | **-**<br>**-**<br>**-** | **0,39**<br>**0,39**<br>**0,37** | | **0,09**<br>**0,1**<br>**0,1** | | **A priori bronze** ≠ CuSn18Zn1.4FeMn.<br>Raisons : NaSesq≠, CSn↗, CZn↗, CPb↗, Si, Fe, S, oxyde, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| **139 - GI** | Laitons au plomb<br>**CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (1er score – **bon matching**) ou **<u>CuZn35Pb1.6Si</u>** (2ème score – **assez bon matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **63.8**<br>**63.8**<br>**63.8**<br>**63.7** | **35**<br>**35**<br>**35**<br>**34.6** | | **0.44**<br>**0.42**<br>**0.44**<br>**0.4** | | | **0.48**<br>**0.47**<br>**0.48**<br>**0.78** | **0.32**<br>**0.32**<br>**0.32**<br>**0.33** | | | | **A priori laiton au plomb** assez proche de CuZn35Pb1.6-2,1... ? Non.<br>Raisons : KNO3≠, CPb↘<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| 140 (début XXe s.) - GIV | Laiton à l'étain<br>**CuSn6Zn5.8PbNi**<br>(1er score, **matching médiocre**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>**MetalNP: 20+20+20**<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté, surface non polie, non à plat** | **90,1**<br>**90,14**<br>**90,17** | **2,46**<br>**2,43**<br>**2,43** | **5,26**<br>**5,23**<br>**5,21** | **1,47**<br>**1,47**<br>**1,46** | | | **0,1**<br>**0,1**<br>**0,11** | **0,17**<br>**0,17**<br>**0,17** | | | **0,2**<br>**0,19**<br>**0,19** | **A priori laiton à l'étain**<br>≠CuZn5.8Sn6PbNi. ≠ CuZn2.4Sn5.8Pb1.6NiSi?<br>Raisons : KNO3≠, CZn↘, usinage,oxyde,position ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 141a (début XXe s.) - GII | Laiton au plomb (et Sn)<br>**CuZn35Pb2.1Sn1. 2NiFeAl** (2ème score – **assez bon matching**) | **MS63–CuZn37**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Surface ext. non polie** | **63.4**<br>**63.8**<br>**63.8** | **35.5**<br>**35.6**<br>**35.5** | | **0.37**<br>**0.38**<br>**0.39** | | **0.18**<br>**0.24**<br>**-** | | | | **0.36**<br>**0.19**<br>**0.18** | | **A priori laiton au plomb** assez proche de CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFe Al ? Non.<br>≠ CuZn36Pb0.9NiFe ?<br>Raisons : NaSesq≠, CPb↘ usinage, oxyde, position?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 141b (début XXe s.) - GII | Laitons au plomb<br>**CuZn39Pb1.7** (1er score – **bon matching**) **ou CuZn35Pb2.1Sn1. 2NiFeAl** (2ème score – **assez bon matching**) | **MS63Pb-MS63**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Surface ext. non polie** | **63.38**<br>**63.42**<br>**63.33** | **35.97**<br>**35.92**<br>**36.07** | | **0.49**<br>**0.49**<br>**0.4** | | | | | | | | **A priori laiton au plomb** proche de CuZn39Pb1.7 ou CuZn35Pb2.1... ?<br>≠ CuZn36Pb0.9NiFe ?<br>Raisons : CZn↘, usinage, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 142 (1912) - GII | Laiton au plomb<br>**CuZn35Pb2.1Sn1. 2NiFeAl** (3ème score – **matching médiocre**) | **MS63–CuZn37**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Surface ext. non polie** | **62.6**<br>**62.5**<br>**62.6** | **36.6**<br>**36.6**<br>**36.6** | | **0,32**<br>**0.33**<br>**0.32** | | **0,48**<br>**0.24**<br>**0.2** | | | | **0.14**<br>**-**<br>**-** | | **A priori laiton au plomb** ≠Cu Zn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl.<br>≠CuZn36Pb0.9NiFe ?<br>Raisons : CZn↗, CPb↘, usinage, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| 143 (XXe s.) - GIII | Laiton au plomb (et Sn)<br>**CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (1er score, **assez bon matching**) | **C332PbBs**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Tranche - côté revers, surface non polie, non à plat** | 65.2<br>65.18<br>65.22 | 32.8<br>32.81<br>32.76 | 0.25<br>0.25<br>0.26 | 1.47<br>1.49<br>1.52 | | | | | | | | **A priori laiton au plomb** assez proche de CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl ? Non.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↘, CPb↘, CSn↘, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 158 (milieu XIXe s.) - GII | Maillechort<br>**CuZn34Ni14Mn5.3Pb** (9ème score – **très mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie, non à plat (Co 0.1)** | 51.83<br>51.81<br>51.75 | 33.87<br>33.94<br>33.93 | | 0.57<br>0.55<br>0.55 | | 0.3<br>0.3<br>0.34 | 13<br>13<br>13 | 0,18<br>0.2<br>0.2 | | | | **A priori maillechort** ≠ CuZn34Ni14Mn5,3Pb.<br>Raisons : Henniez≠, CNi↘, absence de Mn, oxyde, position analysée, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 159 (XIXe s.) - GII | Maillechort<br>**CuZn26Ni12Fe**<br>(2ème score – **matching médiocre**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Tranche, surface non polie, non à plat (Co 0.2)** | 55.35<br>55.40<br>55.38 | 31.32<br>31.27<br>31.3 | | 0.66<br>0.64<br>0.65 | | <br>-<br>0.34 | 12<br>12<br>12 | 0.25<br>0.26<br>0.25 | | | | **A priori maillechort** ≠ CuZn26Ni12Fe.<br>Raisons : CZn↗, Pb, oxyde et position, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |
| 160 (XIXe s.) - GII | Maillechort<br>**CuZn27Ni8** (3ème score – **assez bon matching**) ou **<u>CuZn24Ni12PbFe</u>** (9ème score – **matching médiocre**) | **C745NiAg**<br>**Metal P: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie, non à plat (Co 0.11)** | 63.0<br>62.96<br>62.92 | 24.6<br>24.76<br>24.74 | 0.1<br>0.1<br>0.11 | 1.63<br>1.61<br>1.64 | | <br>-<br>0.34 | 10.1<br>10.1<br>10.1 | 0.1<br>0.1<br>0.1 | | | | **A priori maillechort** assez proche de CuZn27Ni8, ≠ CuZn24Ni12PbFe.<br>Raisons : NaSesq≠, CPb↗, CNi↘, oxyde et position ?<br>**Nouveau**<br>**(➔base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| 161 (XIXe s.) - GII | Maillechort<br>**CuZn26Ni12Fe**<br>(8ème score – **très mauvais matching**) | **C745NiAg**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie, non à plat (Co 0.12-0.13)** | **55.26**<br>**55.35**<br>**55.27** | **29.5**<br>**29.5**<br>**29.6** | **0.14**<br>**0.15**<br>**0.15** | **1.38**<br>**1.40**<br>**1.38** | | **0.22**<br>**0.2**<br>**0.19** | **12**<br>**12**<br>**12** | **1.14**<br>**1.12**<br>**1.12** | **0.11**<br>**0.12**<br>**0.11** | | | **A priori maillechort**<br>≠ CuZn26Ni12Fe.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↗, CPb↗, Sn, Fe, oxyde et position, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 162 (XIXe s.) - GII | Laiton au plomb<br>**CuZn39Pb1.7**<br>(1er score – **bon matching**) | **MS60**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie, non à plat** | **60.76**<br>**60.84**<br>**60.87** | **37.3**<br>**37.2**<br>**37.14** | **0.22**<br>**0.22**<br>**0.22** | **1.27**<br>**1.27**<br>**1.32** | | | **<0.1**<br>**<0.1**<br>**<0.1** | **0.28**<br>**0.28**<br>**0.27** | | | | **A priori laiton au plomb**<br>proche de CuZn39Pb1.7 ? Non.<br>≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons : CZn↘, Sn, CPb↘, oxyde et position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 164 (1920) - GI | Laiton au plomb<br>**CuZn36PbNiFe** (1er score – **matching médiocre**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**MetalP: 15+15+15** | **60.61**<br>**60.61**<br>**60.57**<br>**60.93** | **37.1**<br>**37.1**<br>**37.1**<br>**36.95** | **0.26**<br>**0.25**<br>**0.25**<br>**0.25** | **1.4**<br>**1.4**<br>**1.44**<br>**1.46** | | **0.23**<br>**0.23**<br>**0.21**<br>**-** | | **0.24**<br>**0.24**<br>**0.24**<br>**0.24** | | | | **A priori laiton au plomb**<br>≠ CuZn36Pb0.9NiFe.<br>≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons : CZn↗, Sn, CPb↗, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 164a (1920) - GI | Laiton au plomb<br>**CuZn36PbNiFe**<br>(4ème score – **mauvais matching**) | **MS60-CuZn40**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **60.67**<br>**60.82**<br>**60.68**<br>**60.75** | **37.3**<br>**37.2**<br>**37.2**<br>**37.2** | **0.25**<br>**0.23**<br>**0.24**<br>**0.24** | **1.35**<br>**1.36**<br>**1.36**<br>**1.39** | | | | **0.26**<br>**0.25**<br>**0.27**<br>**0.26** | | | | **A priori laiton au plomb**<br>≠ CuZn36Pb0.9NiFe.<br>≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons : KNO3≠, CZn↗, Sn, CPb↗, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 164b (1920) - GI | Laiton au plomb<br>**CuZn39Pb1.7**<br>(1er score – **assez bon matching**) | **MS60-CuZn40**<br>Metal NP : 15+15+15<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Metal P : 15+15+15** | **61.04<br>61.00<br>61.00<br>61.00** | **37.03<br>37.1<br>37.1<br>37.16** | **0.24<br>0.24<br>0,24<br>0.24** | **1.29<br>1.27<br>1.28<br>1.31** | | | | **0.24<br>0.25<br>0.24<br>0.25** | | | | **A priori laiton au plomb** assez proche de CuZn39Pb1.7 ? Non.<br>≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons : CZn↘, Sn, CPb↘, usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 164c (1920) - GI | Laitons au plomb<br>**CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (1er score – **assez bon matching**) ou **CuZn35Pb1.6Si** (8ème score – **matching médiocre**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie oblique** | **61.6<br>61.6<br>61.5** | **36.35<br>36.4<br>36.4** | **0.24<br>0.25<br>0.25** | **1.32<br>1.36<br>1.34** | | | | **0.33<br>0.32<br>0.33** | | | | **A priori laiton au plomb** proche de CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl ou ≠ CuZn35Pb1.6Si.<br>≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons : CZn↗, Sn, CPb↘ oxyde ou position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 164d (1920) - GI | Laiton au plomb<br>**CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (1er score – **matching médiocre**) | **MS60-CuZn40**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté face, surface polie oblique** | **60.8<br>60.9<br>60.8** | **37.3<br>37.2<br>37.2** | **0.22<br>0.22<br>0.23** | **1.28<br>1.26<br>1.27** | | | | **0.26<br>0.26<br>0.26** | | | | **A priori laiton au plomb** proche de CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl. ≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons: KNO3≠,CZn↗,Sn CPb↘,oxyde ou position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 165 (1920) - GI | Laitons au plomb<br>**CuZn36Pb0.9NiFe**<br>(2ème score-**assez mauvais matching**) | **MS60-CuZn40**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté revers, surface non polie** | **61.8<br>61.67<br>61.7** | **36.7<br>36.8<br>36.7** | **0.26<br>0.25<br>0.25** | **1.03<br>1.00<br>1.01** | | | | **0.2<br>0.2<br>0.2** | | | | **A priori laiton au plomb**<br>≠CuZn36Pb0.9NiFe<br>≠ CuZn37Pb1.7 ?<br>Raisons : NaSesq≠, CZn↗, Sn, CPb↗, oxyde et usinage ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| 165a (1920) - GI | Laitons au plomb **CuZn35Pb1.6Si** (1er score – **assez bon matching**) ou **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (2ème score – **assez bon matching**) | **MS60-CuZn40**<br><br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br><br>**Côté face, surface non repolie** | 60.2<br>60.1<br>60.1 | 38.1<br>38.1<br>38.1 | 0.19<br>0.2<br>0.2 | 0.98<br>1.02<br>1.02 | | | | 0.35<br>0.35<br>0.35 | | | | **A priori laiton au plomb** proche de CuZn35Pb1.6 ou Cu Zn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl ? Non. ≠ CuZn38Pb0.7-1.8 ? Raisons : CZn↗, Sn, CPb↘, Fe, usinage, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 165b (1920) - GI | Laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si** (1er score – **assez bon matching**) | **MS60-CuZn40**<br><br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br><br>**Côté face, surface non repolie** | 69.9<br>70.0<br>70.03 | 29<br>29<br>28.9 | 0.14<br>0.13<br>0.14 | 0.67<br>0.68<br>0.68 | | | | 0.11<br>0.11<br>0.11 | | | | **A priori laiton au plomb** assez proche de CuZn35Pb1.6 ? Non. Raisons : CZn↘, Sn, CPb↘, oxyde, position ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 166 - GI | Laiton **CuZn34** (7ème score - **matching médiocre**) | **C332PbBs**<br><br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br><br>**Côté face, surface non repolie** | 65.23<br>65.24<br>65.24 | 33.3<br>33.3<br>33.3 | | 0.33<br>0.32<br>0.32 | | | | 0.24<br>0.23<br>0.24 | | 0.66<br>0.66<br>0.67 | | **A priori laiton** ≠ CuZn34.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↘, Pb, S, Fe, oxyde ?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |
| 167 (XIXe siècle) - GI | Laitons au plomb **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl** (1er s.–**m. médiocre**) et **CuZn35Pb1.6Si** (3ème s – **assez mauvais matching**) ou laiton **CuZn34** (5ème s – **mauvais matching**) | **No match**<br><br>Metal NP : 15+15+15<br>**MetalNP: 20+20+20**<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br><br>**Côté face, surface polie, non repolie, non à plat.** | 65.73<br>64.29<br>64.14 | 33.86<br>33.2<br>33.19 | | 0.28<br>0.26<br>0.26 | | -<br>2.11<br>2.26 | | | | | | **A priori laiton au plomb** ≠CuZn35Pb1.6-2.1..., ≠ CuZn34.<br>Raisons : KNO3≠, CZn↘, CPb↘, Si, oxyde, position?<br>**Nouveau**<br>**(→base de données)** |

| Eléments | Proposition(s) DiscoveryMat | Analyse fluo X portable (% en masse) | | | | | | | | | | | Discussion |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Cu | Zn | Sn | Pb | Ag | Si | Ni | Fe | Mn | S | Sb | |
| **168a (début XXe s.) - GI** | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe** ($1^{er}$ score – **bon matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>**MetalNP: 20+20+20**<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Angle, surface polie (non repolie), non à plat.** | **71.74**<br>**71.9**<br>**71.9** | **24.54**<br>**24.64**<br>**24.61** | **1.43**<br>**1.44**<br>**1.43** | **1.52**<br>**1.54**<br>**1.49** | | **0.45**<br>**0.21**<br>**0.28** | | **0.22**<br>**0.22**<br>**0.23** | | | | **A priori laiton à l'étain (+ Pb)** proche de CuZn14Sn2.7PbFe ? Non. Raisons : CZn↗, CSn↘, CPb↗, Si, Fe, oxyde, position, usinage? **Nouveau (→base de données)** |
| **168b (XXe s.) - GI** | Laitons à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe** ($2^{ème}$ score – **mauvais matching**) ou **CuZn3.9Sn4.3Pb3.8** ($3^{ème}$ score – **mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté face, surface polie, non repolie.** | **82.5**<br>**82.62** | **13.81**<br>**13.54** | **1.34**<br>**1.31** | **1.79**<br>**1.55** | | **0.3**<br>**0.3** | | **0.27**<br>**0.26** | | | | **A priori bronze quaternaire** ≠ CuZn14Sn2.7PbFe... Raisons : NaSesq/KNO3≠, CSn↘, CPb↗, oxyde, position, usinage ? **Nouveau (→base de données)** |
| **168c (XXe s.) - GI** | Laiton **CuZn34** ($2^{ème}$ score – **matching médiocre**) et laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si** ($9^{ème}$ score – **assez mauvais matching**) | **No match**<br>**MetalNP: 15+15+15**<br>Metal NP : 20+20+20<br>Metal NP : 30+20+20<br>**Côté face, surface polie, non repolie.** | **59.82**<br>**59.81**<br>**59.7** | **35.5**<br>**35.46**<br>**35.5** | **0.22**<br>**0,23**<br>**0.25** | **1.44**<br>**1.41**<br>**1.42** | | **1.98**<br>**1.99**<br>**2.1** | **<0.1**<br>**<0.1**<br>**<0.1** | **0.32**<br>**0.32**<br>**0.32** | | **0.52**<br>**0.6**<br>**0.6** | | **A priori laiton au plomb** ≠CuZn34 et CuZn35Pb1.6Si Raisons : Henniez≠, Sn, CSi↗, S, oxyde ? **Nouveau (→base de données)** |
| **168d (XIXe s.) - GI** | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe** ($3^{ème}$ score – **mauvais matching**) | **No match**<br>Metal NP : 15+15+15<br>**MetalNP: 20+20+20**<br>**Mesure manuelle**<br>**Côté face, surface polie, non repolie.** | **80.32**<br>**81.06** | **16.63**<br>**16.06** | **1.19**<br>**1.16** | **1.48**<br>**1.33** | | | | **0.29**<br>**0.29** | | | | **A priori bronze quaternaire** ≠CuZn14Sn2.7PbFe. Raisons : KNO3≠, CZn↗, CSn↘,CPb↗,oxyde,position **Nouveau (→base de données)** |

Tab. 5 : Résultats de l'analyse en fluo X des éléments d'objets et objets retenus et comparaison des compositions obtenues à celles proposées par l'outil d'analyse CLAMTEC.

### 3.5.3. Bilan récapitulatif

Une lecture trop hâtive du tableau 5 peut une nouvelle fois nous laisser penser que les résultats d'analyse obtenus avec l'outil CLAMTEC sont assez médiocres puisqu'ils sont assez différents des compositions obtenues avec le spectromètre de fluorescence des rayons X. Là encore il n'en est rien. Dans la grande majorité des cas (44 sur 47) l'outil CLAMTEC a bien identifié la famille de l'alliage étudié (sauf dans trois cas). Lorsque la base de données SPAMT-Test possède un matériau de composition proche de celle du matériau étudié les correspondances sont assez bonnes à bonnes, sauf dans le cas où le mode de fabrication du matériau à étudier ne correspond pas à celui des matériaux de mêmes compositions de la base de données. Les mauvaises correspondances observées sont à nouveau à attribuer au caractère incomplet de la base de données SPAMT-Test, dans laquelle les matériaux représentatifs des objets horlogers historiques sont très mal représentés mais aussi au type d'analyse réalisé. Si l'analyse avec l'outil CLAMTEC est de surface et effectuée à partir d'une base de données constituée de matériaux analysés en SDE / MEB sur une profondeur n'excédant pas 10$\mu$m, l'analyse en fluo X est menée sur une profondeur de l'ordre de 10$\mu$m.

Plus spécifiquement :

- la correspondance (matching) est mauvaise avec les bronzes quaternaires et les maillechorts et un peu meilleure avec les laitons (au Pb, à Sn). La multiplication des éléments majoritaires complique naturellement le matching.
- la proposition de composition la meilleure se retrouve souvent dans les 10 premières propositions faites par le logiciel « DiscoveryMat ».
- le niveau de matching est lié aux différences de comportement électrochimique entre le matériau test et ceux de la base de données dans les solutions considérées, surtout en milieu KNO3. La présence d'un film d'oxyde et la mauvaise position de la sonde de la fluo X sur la surface du métal étudié, modifiant aussi sensiblement les concentrations, accentue le défaut de correspondance.
- Seuls 14 éléments d'objets ou objets analysés ont des compositions qui se rapprochent de celles de matériaux de la base de données SPAMT-Test (5, compositions soulignées dans la dernière colonne du tableau 5). Le fait qu'ils n'aient pas été identifiés comme tel est attribué au fait qu'ils sont usinés alors que ceux de la base de données SPAMT-Test sont des matériaux de fonderie ou des produits semi-finis[6] (microstructure certainement différente, influençant les résultats d'analyse).

Le tableau 6 compile les résultats des tableaux 4 et 5. On observe quelques erreurs / imprécisions de diagnostic faites par le CR ayant examiné les éléments d'objets et objets étudiés : un laiton au plomb peut être pris pour un laiton à l'étain (et vice-versa) et les concentrations en Zn ou en Sn sont souvent sous ou surestimées. De manière générale, les propositions faites sont très générales (ex. bronze, laiton,...) et sont naturellement assez bien confirmées. L'analyse par l'outil CLAMTEC permet d'affiner les hypothèses faites et de préciser la présence de certains éléments d'addition importants dont le Pb et le Sn.

Le contenu des colonnes du tableau 6 est détaillé ci-dessous :

- Colonne 1 : cliché de l'élément d'objet ou de l'objet avec indication de son n° CLAMTEC et de son mode d'élaboration apparent (U pour usiné et F pour fonte).
- Colonne 2 : composition proposée à l'issue du diagnostic. Les cases surbrillées en jaune or correspondent aux erreurs d'appréciation, celles en jaune pâle aux propositions trop générales.
- Colonne 3 : niveau de matching des 10 premières propositions faites par l'outil « DiscoveryMat » sur la base de la classification arbitraire des intervalles de l'écart de similarité donné dans la section 3.5.1.

---

[6] ayant subi des opérations de laminage ou d'étirage, puis probablement des recuits.

- Colonne 4 : proposition de composition donnée par l'outil CLAMTEC avec son niveau de matching.
- Colonne 5 : score de la proposition faite (rang dans la classification des propositions de composition).
- Colonne 6 : composition de l'élément d'objet ou de l'objet obtenue par analyse en fluo X. En rouge les compositions différentes des hypothèses faites.
- Colonne 7 : raisons pouvant expliquer les écarts entre l'analyse avec l'outil CLAMTEC et obtenue par le spectromètre de fluorescence X portable : tracés différents selon les solutions, concentration plus élevée ou plus basse en tel ou tel élément, présence d'un film d'oxyde, mauvaise position de la sonde de la fluo X sur la surface du métal étudié et mode de fabrication différent.
- Colonne 8 : datation des objets.
- Colonne 9 : similitude ou non du matériau de l'objet avec ceux de la base de données.

Si on reprend l'élément 102 (aiguille de l'horloge du temple de la Sarraz, J.G Baer, 1931, groupe II), premier de la liste du tableau 6, le diagnostic effectué par le CR suggère que le matériau est un bronze. Comme indiqué dans le tableau 5, l'outil CLAMTEC va dans le même sens que le diagnostic tout en le précisant puisqu'il propose comme matériau le plus proche de celui de l'élément 102 le bronze quaternaire CuSn9Zn6Pb1.5FeSi. Le matching est mauvais, aussi il n'est pas étonnant que l'analyse en fluo X, bien que confirmant la présence d'un bronze quaternaire, donne une composition différente (CuZn17Sn3.7Pb2.1SiNiFeSb) de celle de l'alliage proposé. Au final, l'outil CLAMTEC a bien identifié l'alliage du matériau étudié, seules les concentrations des éléments majoritaires divergent, induisant une différence de comportement électrochimique nette du matériau testé par rapport aux matériaux de la base de données SPAMT-Test proposés, surtout en milieu KNO3.

La platine du mouvement Jaquet-Droz (n°107, XVIIIe s., groupe II, 6ème élément de la liste du tableau 6) est diagnostiquée comme étant un laiton à l'étain. L'outil CLAMTEC suggère plutôt un bronze quaternaire CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe avec un mauvais matching et de grandes divergences entre les tracés obtenus et ceux des matériaux de la base de données SPAMT-Test. L'analyse en fluo X montre que ce matériau est un laiton au plomb de composition CuZn31Pb2Ni. Le diagnostic initial tout comme l'analyse avec l'outil CLAMTEC sont erronés. Là encore les concentrations des éléments majoritaires divergent entre le matériau testé et le matériau proposé par l'outil CLAMTEC, induisant une différence de comportement électrochimique nette, principalement en milieu KNO3.

Le palier de la roue d'échappement de l'horloge américaine (n°110, XXe s., groupe III, 9ème matériau dans le tableau 5) serait d'après le diagnostic réalisé un laiton au plomb. L'outil CLAMTEC confirme cette hypothèse et suggère, sans les départager, deux compositions plausibles assez proches CuZn36PbNiFe et CuZn39Pb2NiFe, donnant pourtant un mauvais matching. L'analyse en fluo X montre que ce matériau est effectivement un laiton au plomb de composition CuZn36.7Pb2. Si le diagnostic effectué par le CR est assez juste, l'outil CLAMTEC a permis de préciser les concentrations des éléments majoritaires. On aurait pu s'attendre à un meilleur matching puisque la base de données SPAMT-Test possède un alliage assez proche de notre matériau (CuZn37Pb1.7) pourtant non proposé par l'outil CLAMTEC. On attribue les problèmes de correspondances rencontrées au mode de fabrication de notre matériau par rapport à ceux de la base de données.

Les matériaux de l'aiguille de l'horloge du temple de la Sarraz, de la platine du mouvement Jaquet-Droz et du palier de la roue d'échappement de l'horloge américaine ont non seulement des compositions sensiblement différentes de celles des matériaux de la base de données SPAMT-Test mais des modes d'élaboration spécifiques aux objets horlogers historiques. Ils doivent être intégrés dans la base de données SPAMT-Test afin de l'enrichir.

| N° | Diagnostic | Niveau de matching des 10 1ères propositions | Proposition outil CLAMTEC / Niveau de matching | Score | Analyse fluoX | Raisons de l'écart outil CLAMTEC / analyse fluoX | Date (siècle) | Nouveau matériau |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 102U | Bronze | Mauvais à très mauvais >1301 | Bronze quaternaire **CuSn9Zn6Pb1.5FeSi (U)** Mauvais | 2ème | Bronze quaternaire **CuZn17Sn3.7Pb2.1SiNiFeSb** | KNO3 ≠ CZn↗, CSn↘ et CPb↗ ? | XXe | Oui |
| 103U | Bronze au zinc | Médiocre à très mauvais >897 | Bronze quaternaire **CuSn9Zn6Pb1.5FeSi (U)** Assez mauvais | 2ème | Bronze quaternaire **CuZn13.4Sn4.6Pb2.4Fe1.6Ni SbSi** | Eau Henniez® /KNO3 ≠ CZn↗, CSn↘ et CPb↗, oxyde et position analysée ? | XVIIe | Oui |
| 104U | Bronze | Médiocre à très mauvais >838 | Bronze quaternaire **CuZn2.4Sn5.6Pb2.5 (F)** Mauvais | 2ème | Bronze quaternaire **CuZn2.5Sn8.7Pb3.6SiFe** | KNO3 ≠ CSn↗ et CPb↗, Si, Fe, oxyde, position analysée et usinage ? | Fin XIXe | Oui |
| 105U | Maillechort | Très mauvais >1926 | Maillechorts (blanc) **CuZn26Ni12Fe0.2** ou **CuZn24Ni12PbFe (U)** Très mauvais | 25-26ème | Maillechort **CuZn24.4Ni10Pb1.2FeSnSi** | KNO3 ≠ CNi↘, CPb↗, Sn, oxyde et position analysée ? | Début XIXe | Oui |
| 106U | Laiton (35% Zn + Sn ?) | Assez mauvais à très mauvais >1070 | Bronze quaternaire **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe (U)** Très mauvais | 2ème | Laiton au plomb (avec 1 peu de Sn) **CuZn25.3Pb1.7SnFeNi** | KNO3 ≠ CPb↘, CSn↘, Ni, oxyde et position analysée ? | XIXe | Oui |
| 107U | Laiton à l'étain | Mauvais à très mauvais >1160 | Bronze quaternaire **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe (U)** Mauvais | 1er | Laiton au plomb **CuZn31Pb2Ni** | KNO3 ≠ CPb↗, CSn↘, CPb↘, Ni, oxyde et position analysée ? | XVIIIe | Oui |
| 108U | Laiton à l'étain | Mauvais à très mauvais >1111 | Laiton au plomb **CuZn36PbNiFe (F)** Très mauvais | 4ème | Laiton au plomb **CuZn29.8Pb1.9** | NaSesq ≠ CZn↘, CPb↗ et usinage ? | XVIIIe | Oui |
| 109U | Laiton (35-45% Zn + Pb, S, P ?) | Assez bon à très mauvais >654 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe (F)** Très mauvais | 5ème | Bronze quaternaire **CuZn21.7Sn1Pb1.8FeNi** | KNO3≠ CZn↗, CSn↘, CPb↗ et usinage? | XVIIIe | Oui |
| 110U | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Très mauvais >1512 | Laiton au plomb **CuZn36PbNiFe (F)** **CuZn39Pb2Ni0.3Fe0.2 (U)** Très mauvais | 2-4ème | Laiton au plomb **CuZn36.7Pb2** | KNO3≠ oxyde et usinage ? | XXe | Oui mais très proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 112U | Laiton (Sn, Pb ?) | Bon à médiocre >387 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe (F)** Assez bon | 5ème | Laiton (+S) **CuZn25.8S1.2PbSiFeSn** | KNO3≠ CZn↗, CSn↘, CPb↘, CS↗, oxyde et usinage? | XVIIIe | Oui |
| 113U | Laiton, peu de Zn et (Sn, Pb ?) | Bon à médiocre >273 | Laiton **CuZn30 (U)** Assez mauvais | 15ème | Laiton **CuZn30.4Pb** | Usinage ? | XVIIIe | Oui mais très proche de **CuZn30 (U)** |
| 114U | Laiton (Sn, Pb ?) | Bon à médiocre >430-801 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuSn6Zn5.8PbNi (U)** Mauvais | 19ème | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn22.9Pb1.2Fe1.4SnNiSb** | KNO3≠ CZn↗, CPb↗, CFe↗, Sn, Ni, Sb, oxyde et position analysée ? | XVIIIe | Oui |
| 116U | Laiton à l'étain ou bronze au Zn (+Pb ?) | Médiocre à très mauvais >900 | Bronze quaternaire **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe (U)** Très mauvais | 7ème | Bronze quaternaire **CuZn19.8Sn1.9Pb1.9Fe1SiNi Sb** | KNO3≠ CZn↘, CSn↘, CPb↘, Si, Ni, CFe↗ et Sb ? | XVIIIe | Oui |
| 117U | Laiton (+ Pb ?) | Assez bon à mauvais >475 | Laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si (U)** Assez bon | 1er | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn31.3Pb** | Eau Henniez®≠ CZn↘ et CPb↘ ? | XVIIIe | Oui |
| 118F | Bronze (15-20% Sn ?) | Médiocre à très mauvais >792 | Bronze quaternaire **CuSn11Zn1.7Pb2.7NiSi (F)** Médiocre | 1er | Bronze quaternaire **CuZn8.3Sn5.0Pb2.1S1.8FeNi Sb** | Eau Henniez®≠ CZn↗, CSn↘, CPb↘, CFe↗, S, Sb et oxyde ? | XVIIIe | Oui |
| 124F | Bronze au zinc (10% Sn ?) | Assez bon à mauvais >600 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuSn6Zn5.8PbNi (U)** Assez bon | 1er | Laiton au plomb **CuZn24.6Pb2SbFeNi** | NaSesq≠ CZn↗, CSn↘, CPb↗, Fe, Sb, oxyde et position analysée ? | XIXe | Oui |
| 125U | Bronze (Zn, Pb ?) | Médiocre à très mauvais >856 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7Pb0.8Fe (F)** Mauvais | 5ème | Bronze quaternaire **CuZn20.4Sn2.2Pb1.2Fe1.1Ni** | KNO3≠ CZn↗, CPb↗, Ni, oxyde, position analysée et usinage ? | XVIIIe | Oui |
| 126U | Laiton à l'étain (+ Pb ?) | Médiocre à très mauvais >808 | Bronze quaternaire **CuZn24Sn4.3Pb2.9Fe (U)** Mauvais | 2ème | Bronze quaternaire **CuZn16.2Pb2.7Sn2.0SiFeNi Sb** | KNO3≠ CZn↘, CSn↘, CPb↘, Si, Ni, Sb, oxyde et position analysée ? | Début XIXe | Oui |
| 128U | Bronze (+ Zn, Pb ?) | Mauvais à très mauvais >1234 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuSn6Zn5.8PbNi (U)** Mauvais | 4ème | Bronze quaternaire **CuZn8.8Sn2.8Pb1.4FeNiSb** | KNO3≠ CZn↗, CSn↘, CPb↗, Fe et Sb ? | XIXe | Oui |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 129F | Bronze | Assez bon à médiocre >488 | Bronze **CuSn9.1Ni (F)** Assez bon | 1er | Bronze (au zinc) **CuSn8.9Zn1.4PbFeSi** | Eau Henniez®≠ CZn↗, CSn↘, CPb↗, Si, Fe et oxyde ? | XIXe | Oui |
| 134U | Laiton (30-35% Zn, + 1-2% Pb ?) | Assez bon à mauvais >498 | Laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si (U)** Médiocre | 3ème | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn30.9PbSFeSi** | KNO3≠ CZn↘, CPb↗, Ni, Fe, Sb, oxyde et position analysée ? | XVIe | Oui |
| 135F | Bronze (25% Sn ?) | Médiocre à mauvais >819 | Bronze au zinc **CuSn18Zn1.4FeMn (U)** Mauvais | 9ème | Bronze au zinc **CuSn19Zn6.6PbSiFeS** | NaSesq≠ CSn↗, CZn↗, CPb↗, Si, Fe, S, oxyde et usinage ? | XVIe | Oui |
| 139U | Laiton (35-40% Zn) | Bon à assez mauvais >442 | Laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si (U)** Assez bon | 2ème | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn34.6NiPbFe** | KNO3≠ CPb↘ ? | XXe | Oui |
| 140U | Bronze | Médiocre à mauvais >805 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuSn6Zn5.8PbNi (U)** Médiocre | 1er | Bronze quaternaire **CuZn2.4Sn5.2Pb1.5FeSbNi** | KNO3≠ CZn↘, CPb↗, Fe, Sb, oxyde, position analysée, usinage ? | Début XXe | Oui mais très proche de **CuZn2.4Sn5.8Pb1.6NiSi (F)** |
| 141aU | Laiton (30-35% Zn, Pb ?) | Assez bon à médiocre >570 | Laiton au plomb (et Sn) **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl (U)** Assez bon | 2ème | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn35.5PbSSi** | NaSesq≠ CPb↘, CSn↘, oxyde, position analysée, usinage ? | Début XXe | Oui mais très proche de **CuZn36Pb0.9NiFe (F)** |
| 141bU | Laiton (30-35% Zn, + 1-2% Pb ?) | Bon à mauvais >386 | Laiton au plomb **CuZn39Pb1.7 (U)** Bon | 1er | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn36Pb** | CZn↘, CPb↘, oxyde, position analysée, usinage ? | Début XXe | Oui mais très proche de **CuZn36Pb0.9NiFe (F)** |
| 142U | Laiton (30-35%, Pb ?) | Assez bon à assez mauvais >687 | Laiton au plomb **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl (U)** Médiocre | 3ème | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn36.6SiPbS** | CZn↗, CPb↘, CSn↘, oxyde, position analysée, usinage ? | Début XXe | Oui mais très proche de **CuZn36Pb0.9NiFe (F)** |
| 143U | Laiton | Assez bon à assez mauvais >495 | Laiton au plomb (et Sn) **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFeAl (U)** Assez bon | 1er | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn32.8Pb1.5Sn** | KNO3≠ CZn↘, CPb↘, CSn↘, oxyde et position analysée ? | Milieu XIXe | Oui |
| 158U | Maillechort (+ Pb ?) | Assez mauvais à très mauvais >963 | Maillechort **CuZn34Ni14Mn5.3Pb (F)** Très mauvais | 9ème | Maillechort **CuZn33.9Ni13PbSiFe** | Eau Henniez®≠ CNi↘, Pb, absence de Mn, oxyde, position analysée et usinage ? | Milieu XIXe | Oui |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 159U | Maillechort (+ Pb ?) | Médiocre à très mauvais >716 | Maillechort **CuZn26Ni12Fe (F)** Médiocre | 2ème | Maillechort **CuZn31.3Ni12PbFe** | CZn↗, Pb, oxyde et position analysée et usinage ? | XIXe | Oui |
| 160U | Maillechort (+ Pb ?) | Bon à assez mauvais >387 | Maillechort **CuZn24Ni12PbFe (U)** Médiocre | 9ème | Maillechort **CuZn24.6Ni10.1Pb1.6SnFe** | NaSesq≠ CPb↗, CNi↘, oxyde et position analysée ? | XIXe | Oui |
| 161U | Maillechort (+ Pb ?) | Médiocre à très mauvais >750 | Maillechort **CuZn26Ni12Fe (F)** Très mauvais | 8ème | Maillechort **CuZn29.5Ni12Pb1.4Fe1.1Si SnMn** | KNO3≠ CZn↗, CPb↗, CFe↗, Sn, Si, Mn, oxyde et position analysée, usinage ? | XIXe | Oui |
| 162U | Laiton (35-40%, 1-3 Pb ?) | Bon à assez mauvais >406 | Laiton au plomb **CuZn39Pb1.7 (U)** Bon | 1er | Laiton au plomb **CuZn37.3Pb1.3SnFeNi** | CZn↘, CPb↘, Sn, oxyde et position analysée ? | XIXe | Oui mais très proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |
| 164U | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Médiocre à très mauvais >752 | Laiton au plomb **CuZn36PbNiFe (F)** Médiocre | 1er | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn37Pb1.5SnFe** | CZn↗, CPb↗, Sn et usinage ? | Début XXe | Oui mais proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |
| 164aU | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Médiocre à très mauvais >878 | Laiton au plomb **CuZn36PbNiFe (F)** Mauvais | 4ème | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn37.2Pb1.4Fe** | KNO3≠ CZn↗, CPb↗, Sn et usinage ? | Début XXe | Oui mais proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |
| 164bU | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Assez bon à assez mauvais >547 | Laiton au plomb **CuZn39Pb1.7 (F)** Assez bon | 1er | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn37.2Pb1.3SnFe** | CZn↘, CPb↘, Sn et usinage ? | Début XXe | Oui mais proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |
| 164cU | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Assez bon à assez mauvais >566 | Laiton au plomb (et Sn) **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFe Al (U)** Assez bon | 1er | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn36.4Pb1.3FeSn** | CZn↗, CPb↘, CSn↘, oxyde et position analysée ? | Début XXe | Oui mais proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |
| 164dU | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Médiocre à mauvais >863 | Laiton au plomb (et Sn) **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFe Al (U)** Médiocre | 1er | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn37.3Pb1.3SnFe** | KNO3≠ CZn↗, CPb↘, CSn↘, oxyde et position analysée ? | Début XXe | Oui mais proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |
| 165U | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Médiocre à très mauvais >847 | Laiton au plomb **CuZn36PbNiFe (F)** Assez mauvais | 2ème | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn36.7Pb1SnFe** | NaSesq≠ CZn↗, Sn, CPb↗, oxyde et usinage ? | Début XXe | Oui mais proche de **CuZn37Pb1.7 (F)** |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 165aU | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Assez bon à assez mauvais >463 | Laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si (U)** Assez bon | 1er | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn38.1Pb1FeSn** | CZn↗, Sn, CPb↘, Fe, oxyde et position analysée ? | Début XXe | Oui mais proche de **CuZn38Pb0.7 (F)** |
| 165bU | Laiton (35-40% Zn + 1-3% Pb ?) | Assez bon à assez mauvais >561 | Laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si (U)** Assez bon | 1er | Laiton au plomb (avec un peu de Sn) **CuZn29PbSnFe** | CZn↘, Sn, CPb↘, Fe, oxyde et position analysée ? | Début XXe | Oui |
| 166U | Laiton (25-30% Zn), sans Pb | Assez bon à assez mauvais >516 | Laiton **CuZn34 (U)** Médiocre | 7ème | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn33.3SPbFe** | KNO3≠ CZn↘, Pb, Fe, S et oxyde ? | XXe | Oui |
| 167U | Laiton (30-35% Zn, Pb ?) | Médiocre à mauvais >869 | Laiton au plomb **CuZn35Pb2.1Sn1.2NiFe Al (U)** Assez mauvais | 1er | Laiton (avec un peu de Pb) **CuZn33.2Si2.1Pb** | KNO3≠ CZn↘, CPb↘, Si, oxyde et position analysée ? | XXe | Oui |
| 168aU | Laiton de fonderie (20-30% Zn + Sn?) | Bon à assez mauvais >447 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe (F)** Bon | 1er | Bronze quaternaire **CuZn24.6Pb1.5Sn1.4SiFe** | CZn↗, CSn↘, CPb↗, Si, Fe, oxyde, position analysée et usinage ? | XXe | Oui |
| 168bU | Laiton de fonderie (20-30% Zn + Sn?) + trait. surface | Mauvais à très mauvais >1113 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe (F)** Mauvais | 2ème | Bronze quaternaire **CuZn13.8Pb1.8Sn1.3SiFe** | NaSesq et KNO3≠ CSn↘, CPb↗, oxyde, position analysée et usinage ? | XXe | Oui |
| 168cU | Laiton de fonderie (20-30% Zn + Sn?) | Médiocre à assez mauvais >718 | Laiton **CuZn34 (U)** ou laiton au plomb **CuZn35Pb1.6Si (U)** Assez mauvais | 2-9ème | Laiton au plomb **CuZn35.5Si2Pb1.4SFeSn** | Eau Henniez®≠ Sn, S, oxyde, ? | XXe | Oui |
| 168dU | Laiton de fonderie (20-30% Zn + Sn?) | Mauvais à très mauvais >1107 | Laiton à l'étain (avec un peu de Pb) **CuZn14Sn2.7PbFe (U)** Mauvais | 3ème | Bronze quaternaire **CuZn16.1Pb1.3Sn1.2Fe** | KNO3≠ CZn↗, CSn↘, CPb↗, oxyde, position analysée ? | XIXe | Oui |

Tab. 6 : Tableau récapitulatif reprenant, pour l'ensemble des éléments d'objet ou objets du MIH retenus (47), les conclusions du diagnostic préalable, les propositions de composition faites par l'outil d'analyse CLAMTEC, les compositions obtenues par l'analyse en fluo X portable, les raisons des écarts observés et les éventuelles correspondances avec un ou des matériau(x) de la base de données SPAMT-Test.

### 3.6. Discussion : limites d'utilisation et perspectives

Au terme de ce travail il apparaît que l'outil d'analyse CLAMTEC répond aux objectifs initiaux. Les essais de validation menés sur une sélection d'objets ou d'éléments d'objets du MIH ont montré qu'il est :

- Sélectif. Au moment de l'interprétation des résultats obtenus par le logiciel « DiscoveryMat », l'opérateur doit choisir parmi une dizaine de compositions proposées et ses connaissances sur l'élaboration des matériaux doivent lui permettre d'affiner ce choix et de proposer en final une ou deux compositions plausibles.
- Peu coûteux même si un coût minimal est requis. Le serveur « DiscoveryMat » est accessible à tous (sans VPN). En collectant les données manuellement on peut s'équiper d'un multimètre de haute résistance (10MΩ) à faible coût mais le traitement des données par des fichiers Excel requiert l'achat du logiciel du même nom. L'acquisition automatique des données et leur interprétation par le logiciel nécessitent l'achat d'un multimètre METRIX interfacé mais il permet de travailler sur d'autres formats gratuits que le format Excel.
- Evolutif. Le logiciel travaille avec des bases de données externes qui peuvent être enrichies de tout nouveau matériau de composition connue dont le comportement électrochimique dans les trois solutions considérées n'est pas répertorié. Ainsi suite au travail réalisé sur les éléments d'objets ou les objets du MIH, on peut enrichir la base de données SPAMT-Test avec une quarantaine (47) de nouveaux matériaux (Tab. 7).

Les essais menés semblent montrer que des matériaux de composition similaire mais élaborés différemment (produits semi-finis, fontes ou objets usinés) ont un comportement électrochimique différent (flèches vertes sur le tableau 7). Cela peut nous amener, afin d'affiner l'analyse de matériaux inconnus, à construire des bases de données de matériaux de modes d'élaboration différents. Il apparaît aussi que des matériaux horlogers spécifiques ont été produits à différentes périodes comme le montre le tableau 7. Ainsi on montre que :

- Parmi les pièces anciennes (XVI-XVIIIe siècles), on trouve plus spécifiquement des bronzes quaternaires (entre 8 et 14% (masse) Zn, les conc. en Sn et Pb sont fortes (2-5% (masse)) alors qu'elles sont faibles (<2% (masse)) autour de 20% Zn (masse)) et des laitons au plomb avec un % en Zn relativement faible (25%<Zn<32% (masse)).
- Parmi les pièces plus récentes (XIX-XXe siècles), on trouve des bronzes quaternaires (entre 5 et 9% (masse) Sn, les conc. en Zn et Pb sont faibles (<2.5% (masse)) et de même entre 8 et 30% (masse) Zn, les conc. en Sn et Pb sont faibles (<3.5% (masse))), des laitons au plomb avec un fort % en Zn (32<Zn<38% (masse)) et des maillechorts.

Des bases de données se référant à des époques particulières peuvent ainsi être construites et être croisées avec celles de modes d'élaboration différents.

Les analyses menées ont surtout couvert des objets horlogers. On peut penser que les résultats soient spécifiques à ce secteur et que des bases de données puissent être développées pour les bronzes d'ameublement, les objets scientifiques, voire les objets techniques.

L'outil d'analyse permet également de mettre en évidence sur un même objet des éléments de compositions proches, voire distinctes et même inattendues. Les exemples de l'horloge Renaissance à indication astronomique et de l'horloge lanterne italienne, toutes deux du XVIIIe siècle, sont ici intéressants car dans le premier cas la platine étudiée semble faite d'un métal très pur à l'opposé du pont d'échappement et de l'aiguille et dans le second cas, c'est l'aiguille qui est élaborée avec un métal lui aussi assez pur à l'opposé du timbre et de l'élément décoratif examiné.

Le travail mené sur quelques objets représentatifs de la collection du MIH a enfin permis de combler certains manques de la base de données SPAMT-Test. Ainsi la famille des quaternaires s'est enrichie de 14 nouveaux matériaux, celle des maillechorts de 5 et celle des laitons au plomb, déjà bien complète, de 14 nouveaux matériaux.

| N° | Clichés | Alliages base de données SPAMT-Test | Nouveaux ajouts (CLAMTEC) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | XVI-XVIIe s | XVIIIe s. | XIXe s. | XXe s. |
| 1SF | | Cu100 | | | | |
| 2U | ST31 | Cu97.6_Be2_Ni0.3_Fe 0.1 | | | | |
| 3F | ST58 | Cu96.4_As3.3_S0.3 | | | | |
| 4F | ST45 | Cu96.1_Sn3.9 | | | | |
| 5U? | HAM34 | Cu94.7_Zn5.3 | | | | |
| 6U ? | HAM33 | Cu94.2_Zn5.8 | | | | |
| 7F | ST46 | Cu92.3_Sn7.7 | | | | |
| 8U | HAM35 | Cu92.2_Zn7.8 | | | | |
| 9U | HAM81 | Cu92_Zn8 | | | | |
| 10F | ST62 | Cu91_Sn6.5_Ag2.5 | | | | |
| 11 SF | ST48 | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3 (GBZ10) | | | | |
| 12U | MIH140 | | | | | Cu90.4_Zn2.4_Sn5.2_Pb1.5_Fe0.2_Sb0.2_Ni0.1. Proche de 22F. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 13F | ST43 | Cu90_Sn10 | | | | |
| 14U | | Cu89.5_Al8.5_Ni2 | | | | |
| 15 SF | ST47 | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 (RG7) | | | | |
| 16F | ST50 | Cu89_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | | | | |
| 17U | MIH4p | Cu89_Zn11 | | | | |
| 18U | MIH129 | | | | Cu88.4_Sn8.9_Zn1.4_Pb0.8_Si0.2_Fe0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 19F | ST63 | Cu88.4_Sn5.7_Ag5.9 | | | | |
| 20U | MIH4I | Cu88_Zn12 | | | | |
| 21 SF | ST71 | Cu88_Zn3.9_Sn4.3_Pb 3.8 (BZ4) | | | | |
| 22F | ST55 | Cu87.3_Sn6_Zn5.8_Pb 0.5_Ni0.4 | | | | |
| 23F | ST66 | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_ Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 | | | | |
| 24F | ST51 | Cu87_Sn9.4_Si3.6 | | | | |
| 25U | MIH128 | | | | Cu86.5_Zn8.8_Sn2.8 _Pb1.4_Fe0.3_Ni0.1 _Sb0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 27 SF | ST76 | Cu86.3_Al11_Ni1.5_Fe 1.2 | | | | |
| 26F | ST44 | Cu86_Sn14 | | | | |
| 28F | ST56 | Cu85.8_Sn11_Zn1.3_N i1.9 | | | | |
| 29F | ST52 | Cu85.7_Sn11_Ni3.3 | | | | |
| 30F | Bronze quaternaire | Cu85.6_Zn4.6_Sn5.7_ Pb3.1_Ni0.5_Si0.5 (ICC) | | | | |
| 31F | ST83 | Cu85.2_Zn14.8 | | | | |
| 32F | ST54 | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_ Pb3.4_Si1.3_Ni1.1 | | | | |
| 33F | ST53 | Cu84.9_Sn9_Si3.8_Bi2 .3 | | | | |
| 34U | MIH104 | | | | Cu84.7_Zn2.5_Sn8.7 _Pb3.6_Si0.3_Fe0.2 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 35 SF | ST70 | Cu84.4_Sn15_Pb0.6 (BO5) | | | | |
| 36 SF | ST49 | Cu84.2_Zn1.7_Sn11_P b2.7_Ni0.3_Si0.1 (RG9) | | | | |
| 37F | ST65 | Cu83.9_Sn14_Zn2.1 | | | | |
| 38F | MIH168b | | | | | Cu82.5_Zn13.8_Sn1.3_ Pb1.8_Si0.3_Fe0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 39F | ST64 | Cu82.4_Sn5.6_Ag12 | | | | |
| 40F | ST61 | Cu82.1_Zn14_Sn2.7_P b0.8_Fe0.4 | | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 41F | MIH118 | | | Cu81.9_Zn8.3_Sn5.0_Pb2.1_Ni0.3_Fe0.5_S1.8_Sb0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |
| 42U | MIH86e | Cu81.7_Sn9_Zn6_Pb1.5_Fe0.9_Si0.9 | | | | |
| 43F | MIH168d | | | | Cu81.1_Zn16.1_Sn1.2_Pb1.3_Fe0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 44U | MIH77 | Cu80.2_Sn18_Zn1.4_Fe0.3_Mn0.1 | | | | |
| 45U | MIH126 | | | | Cu78_Zn16.2_Sn2.0_Pb2.7 _Si0.4_Ni0.1_Fe0.5_Sb0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 46U | MIH103 | | Cu77_Zn13.4_Sn4.6_Pb2.4_Fe1.6_Si0.2_Ni0.4_Sb0.4 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | | |
| 47F | ST60 | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | | | | |
| 48 SF | ST72 | Cu76.9_Al13_Ni5.8_Fe3.8_Mn0.5 (A10N) | | | | |
| 49F | ST59 | Cu76.4_Sn12_Pb11_Ni0.4_Mn0.2 | | | | |
| 50U | MIH102 | | | | | Cu76.2_Zn17_Sn3.7_Pb2.1_Si0.3_Ni0.3_Fe0.3_Sb0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 51F | ST82 | Cu75.1_Zn24.9 | | | | |
| 52U | | Cu74.7_Ni25_Mn0.3 | | | | |
| 53U | MIH109 | | | Cu74.7_Zn21.7_Sn1_Pb1.8 _Fe0.7_Ni0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |
| 54U | MIH125 | | | Cu74.6_Zn20.4_Sn2.2_Pb1.2 _Fe1.1_Ni0.5 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |
| 55U | MIH116 | | | Cu74.4_Zn19.8_Sn1.9_Pb1.9_Fe0.9_Si0.7_Ni0.2 _Sb0.2 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |
| 56U | MIH114 | | | Cu73.5_Zn22.9_Pb1.2_Fe1.4_Sn0.6_Ni0.3_Sb0.1. Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 57F | MIH124 | | | | Cu72.9_Zn24.6_Pb2_Fe0.2_Sb0.2_Ni0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 58F | MIH135 | | Cu72.6_Sn19_Zn6.6_Pb0.8_Si0.5_Fe0.4_S0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | | |
| 59F | MIH168a | | | | | Cu72.1_Zn24.6_Pb1.5_Sn1.4_Si0.2_Fe0.2 Comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 60C | HAM83 | Cu72_Zn28 | | | | |
| 61U | MIH112 | | | Cu71.9_Zn25.8_S1.2_Pb0.4_Si0.3_Fe0.2_Sn0.1_Ni0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |
| 62U | MIH106 | | | | Cu71.4_Zn25.3_Pb1.7_Sn0.7_Fe0.7_Ni0.2 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 63U | MIH165b | | | | | Cu70.1_Zn29_Pb0.7_Sn0.1_Fe0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 64U | HAM38 | Cu70_Zn30 | | | | |
| 65U | MIH113 | | | | | Cu69.5_Zn30.4_Pb0.1 Proche de 64U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 66U | MIH79 | Cu69.5_Zn30_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | | | | |
| 67F | Bronze de cloche (blanc) – CCI | Cu68.8_Sn31_Si0.2 (ICC) | | | | |
| 68U | MIH117 | | | Cu68.4_Zn31.3_Pb0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |
| 69U | MIH108 | | | Cu68.3_Zn29.8_Pb1.9 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |
| 70U | MIH80 | Cu68.3_Zn24_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 | | | | |
| 71U | MIH9 | Cu68_Zn32 | | | | |
| 72U | MIH134 | | Cu67.5_Zn30.9_Pb0.8_Fe0.3_S0.3_Si0.2 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | | |
| 73U | MIH107 | | | Cu66.9_Zn31_Pb2_Ni0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 74U | ST60 | Cu66_Zn34 | | | | |
| 75U | MIH166 | | | | | Cu65.5_Zn33.3_S0.7_Pb0.3_Fe0.2 Comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 76U | MIH143 | | | | | Cu65.4_Zn32.8_Pb1.5_Sn0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 77U | ST39 | Cu65_Zn35 | | | | |
| 78U | HAM85 | Cu65_Zn27_Ni8 | | | | |
| 79U | MIH167 | | | | Cu64.4_Zn33.2_Si2.1_Pb0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 80U | ST12 | Cu64_Zn36 | | | | |
| 81U | ST40 | Cu64_Zn35_Sn1 | | | | |
| 82U? | MIH139 | | | | | Cu63.9_Zn34.6_Ni0.8_ Pb0.4_Fe0.3 Proche de 88U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 83U | G3 | Cu63.5_Zn24_Ni12_Pb0.4_Fe0.1 | | | | |
| 84U | MIH160 | | | | Cu63.5_Zn24.6_Ni10.1_Pb1.6_Sn0.1_Fe0.1. Proche de 83U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 85U | MIH141b | | | | | Cu63.5_Zn36_Pb0.5 Proche de 104U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 86U | MIH141a | | | | | Cu63.5_Zn35.5_Pb0.4_S0.4_Si0,2. Proche de 101U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 87F | MIH105 | | | | Cu63.2_Zn24.4_Ni10_Pb1.1_Fe0.9_Sn0.2_Si0.2. Proche de 83U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 88U | T28 | Cu62.9_Zn35_Pb1.6_Si0.5 | | | | |
| 89 SF | ST21 | Cu62.6_Zn36_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | | | | |
| 90U | MIH142 | | | | | Cu62.5_Zn36.6_Si0.5_Pb0.3_S0.1. Proche de 101U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 91U | CD2 | Cu62.3_Zn36_Sn1.7 | | | | |
| 92 SF | ST69 | Cu61.9_Zn35_Pb3.1 (61A) | | | | |
| 93F | T29 | Cu61.8_Zn26_Ni12_Fe0.2 | | | | |
| 94U | MIH165 | | | | | Cu61.8_Zn36.7_Pb1_Sn0.3_Fe0.2 Proche de 89SF. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 95 SF | ST68 | Cu61.3_Zn38_Pb0.7 (58H) | | | | |
| 96 SF | ST22 | Cu61.3_Zn37_Pb1.7 | | | | |
| 97U | MIH110 | | | | | Cu61.4_Zn36.6_Pb2 Proche de 89SF. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 98U | MIH164, 164a-d (très proches) | | | | | Cu61_Zn37_Pb1.5_Sn0.3_Fe0.2. Proche de 89SF. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 99U | MIH162 | | | | Cu60.9_Zn37.3_Pb1.3_Sn0.2_Fe0.3 Proche de 104U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 100U | MIH165a | | | | | Cu60.3_Zn38.1_Pb1_Fe0.4_Sn0.2. Proche de 88U. Autrement comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 101U | T20 | Cu60.3_Zn35_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | | | | |
| 102 SF | ST67 | Cu60.2_Zn38_Pb1.8 (58F) – Comportement ≠ de 95SF en milieu KNO3 | | | | |
| 103F | MIH168c | | | | | Cu60.1_Zn35.5_Pb1.4_Si2_S0.5_Sn0.2_Fe0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données |
| 104U | MIH78 | Cu59.3_Zn39_Pb1.7 | | | | |
| 105U | T24 | Cu59.1_Zn40_Pb0.9 | | | | |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 106U | HAM36 | Cu59_Zn39_Pb1.6_Ni0.3_Fe0.1 | | | | |
| 107U | T23Ecrou | Cu58.9_Zn39_Pb2.1 | | | | |
| 108U | T18 | Cu58.5_Zn40_Pb1.3_Ni0.1_Fe0.1 | | | | |
| 109U | T25 | Cu58.5_Zn39_Pb2_Ni0.3_Fe0.2 | | | | |
| 110U | T1 | Cu58.2_Zn40_Pb1.8 | | | | |
| 111U | T23Rond. | Cu58.2_Zn39_Pb2.6_Fe0.2 | | | | |
| 112U | T41 | Cu56.2_Zn43_Pb0.8 | | | | |
| 113U | MIH159 | | | | Cu55.7_Zn31.3_Ni12_Pb0.7_Fe0.3 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 114U | MIH161 | | | | Cu55.6_Zn29.5_Ni12_Pb1.4_Fe1.1_Si0.2_Sn0.1_Mn0.1 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 115U | T27 | Cu55.3_Zn42_Pb2.3_Al0.4 | | | | |
| 116U ? | ST81 | Cu53.9_Zn46.1 | | | | |
| 117U | MIH158 | | | | Cu52_Zn33.9_Ni13_Pb0.6_Si0.3_Fe0.2 Comportement éloigné des matériaux de la base de données | |
| 118 SF | ST74 | Cu49.9_Zn37_Ni8.4_Mn2.9_Pb1.8 (NM2) | | | | |
| 119 SF | ST75 | Cu46.8_Zn34_Ni14_Mn4_Pb1.2 (NMS) | | | | |
| 120 SF | ST73 | Cu45.8_Zn34_Ni14_Mn5.3_Pb0.9 (NM6) | | | | |

Tab. 7 : Répartition des matériaux des objets et éléments d'objets du MIH étudiés en fonction de leur ancienneté dans la base de données SPAMT-Test. U : usiné, F : fonte et SF : produit semi-fini.

## Conclusion

A l'origine du projet SPAMT-Test qui a précédé la réalisation du projet CLAMTEC, on souhaitait proposer aux professionnels de la conservation-restauration d'objets techniques, scientifiques et horlogers un outil d'analyse qualitative, se rapprochant des « spots test » mais permettant d'avoir en une seule analyse une première idée de la composition des alliages base cuivre constituant les objets qu'ils ont à diagnostiquer ou à conserver.

L'outil de mesure utilisé est simple puisqu'il consiste en une électrode de référence (Ag-AgCl) insérée dans une rallonge. La technique d'analyse développée dans le cadre du projet SPAMT-Test est quant à elle basée sur la mesure de potentiels de corrosion pris par un matériau métallique de composition inconnue au contact d'une goutte de solution placée entre la surface du métal, prépolie, et l'extrémité de l'outil de mesure ainsi que le suivi de cette mesure sur une durée de 5 à 15min. Le comportement électrochimique est par ailleurs étudié avec trois solutions (eau minérale Henniez®, KNO3 et sesquicarbonate de sodium) de pH et de conductivité distincts et les tracés obtenus sont comparés à ceux des matériaux d'une base de données constituée de 77 alliages de composition et de comportements électrochimiques connus.

Cette technique répond à la demande des CRs d'objets historiques techniques, scientifiques et horlogers puisqu'elle est simple d'utilisation, portable, quasi non invasive et peu coûteuse. Toutefois ses limites sont évidentes puisque pour bien maîtriser l'outil il faut avoir en tête les 250 tracés obtenus pour les matériaux de la base de données. Les connaissances des CRs en technologie ancienne peuvent leur permettre de sélectionner dès le diagnostic préliminaire d'un objet de composition inconnue quelques familles d'alliages plausibles mais ensuite il faut se plonger dans la lecture rébarbative de tracés assez similaires les uns des autres afin de sélectionner, dans la base de données, le ou les alliage(s) ayant les comportements électrochimiques les plus proches de celui du matériau inconnu.

Avec ce deuxième projet nous avons développé un logiciel (dénommé « DiscoveryMat ») d'interprétation des tracés obtenus facilitant le travail de consultation de ces mêmes tracés. Sa construction a nécessité de reprendre entièrement les tracés de la base de données SPAMT-Test et d'en tirer des paramètres caractéristiques utilisés pour calculer la distance d'un tracé par rapport à un autre. La somme des distances entre les trois tracés de 15min. obtenus dans les trois solutions précitées d'un matériau inconnu et ceux d'un matériau de la base de données constitue l'écart de similarité (ou distance cumulée). L'algorithme de comparaison développé est basé sur l'utilisation de cet écart de similarité, mais il permet aussi de classer l'ensemble des matériaux de la base de données selon leur écart de similarité croissant. Ainsi en comparant les tracés d'un matériau inconnu à ceux des matériaux de la base de données, les propositions de composition les plus plausibles sont celles ayant un écart le plus faible. L'algorithme de comparaison / classification ne fait que proposer des compositions que l'opérateur doit ensuite revoir de manière critique. Ainsi certaines propositions d'alliages doivent être écartées du fait de technologies de fabrication incompatibles avec celle du matériau inconnu, de couleur d'alliage différente, etc.

Les tracés effectués manuellement ont l'inconvénient d'être imprécis lorsque des fluctuations de potentiels sont constatées. De plus l'attention de l'opérateur doit être très soutenue. Pour rendre l'outil plus convivial et les mesures plus précises, le logiciel « DiscoveryMat » offre un autre outil de collecte automatique des données, toutes les secondes. Son utilisation requiert l'utilisation d'un multimètre interfacé. Ainsi l'opérateur peut faire le choix de travailler selon un mode manuel ou automatique en fonction du lieu des mesures, du multimètre utilisé (interfacé ou non) et des matériaux considérés. En effet les fluctuations de potentiels sont principalement observées sur les alliages cuivreux contenant du plomb.

Le nouvel outil (dénommé « CLAMTEC ») constitué du système de mesure intégrant le multimètre interfacé, du logiciel de collecte et d'interprétation des données et de la base de données SPAMT-Test, a été testé sur un ensemble d'objets représentatifs de la collection du Musée International d'Horlogerie (MIH) de la Chaux-de-Fonds. Cette utilisation à l'échelle d'une collection de musée nous a permis d'affiner la question du niveau de polissage des objets et de leur positionnement par rapport à l'outil de mesure, avec le souci de maintenir une même qualité de mesure. Sur les 47 matériaux testés, l'outil CLAMTEC a pu proposer pour 44 matériaux des compositions assez justes avec des concentrations similaires à celles analysées (cas des laitons, des laitons au plomb) ou des compositions assez proches où les éléments effectivement présents sont identifiés mais leurs concentrations peuvent être éloignées de celles analysées (cas des alliages quaternaires, des bronzes au zinc et des maillechorts). Pour ces derniers le défaut de correspondance est principalement dû à la pauvreté de la représentativité des familles d'alliages considérées de la base de données.

Il est apparu que l'outil CLAMTEC est nettement plus performant que l'œil du CR spécialisé qui lors de son diagnostic préliminaire n'a pu proposer que des compositions générales (bronze, laiton), voire dans certains cas des compositions avec des concentrations qui se sont révélées sous ou surestimées.

Nos analyses ont néanmoins montré que certains objets ou éléments d'objets du MIH retenus ont une composition proche de celle des matériaux de la base de données alors que l'outil CLAMTEC n'a pas indiqué de correspondance nette entre ces matériaux. Cette dispersion dans les résultats est attribuée à la microstructure spécifique des matériaux en fonction de leur mode d'élaboration. On observe ici une nouvelle limite de l'outil CLAMTEC qui ne peut être résolue que par l'enrichissement progressif de la base de données avec des matériaux de composition similaire et des modes d'élaboration différents.

Au terme de ce projet, nous disposons d'un outil convivial comportant un logiciel d'accès libre. L'outil est peu coûteux (l'achat du multimètre et des éléments du système de mesure se monte à environ 1500 CHF) et évolutif. Pour l'instant la base de données est constituée d'alliages base cuivre seulement mais on travaille actuellement à son extension à d'autres familles d'alliages comme ceux à base argent. On pourrait aussi imaginer de l'appliquer à d'autres alliages historiques comme ceux à base d'aluminium, de zinc et de magnésium.

L'outil est utilisé confidentiellement pour l'instant dans le cadre de nos activités de recherche (projet St Maurice) et d'enseignement. Des sessions de sensibilisation auprès des CRs spécialistes des objets horlogers et des bronzes d'art sont prévues dans les prochaines semaines. Elles seront suivies à l'automne par des séances d'initiation / formation à l'utilisation de l'outil CLAMTEC. Par ailleurs nous réfléchissons à améliorer la mise en place du système de mesure qui pourrait faire l'objet d'un projet CTI, mené en partenariat avec un industriel. Nous prospectons actuellement auprès d'entreprises fabriquant du matériel électrochimique.

## Bibliographie

Degrigny C. et al. (2010a), *Qualitative analysis of historic copper alloy objects by measuring corrosion potential versus time*, in *METAL2010*, proceedings of the ICOM-CC Metal WG interim meeting, Mardikian, P., Chemello, C., Watters, C. and Hull, P. (eds), Clemson University, Charleston (USA) (2010), 335-341.

Degrigny C. et al. (2010b), *Use of E corr vs time plots for the qualitative analysis of metallic elements from scientific and technical objects: the SPAMT Test Project,* Journal of Solid State Electrochemistry, 14, 3 (2010), 425-435**.**

Degrigny C. (2009), *Analyse qualitative des parties métalliques des objets scientifiques, techniques et horlogers au moyen du suivi de leur potentiel d'abandon au cours du temps: faisabilité et limites d'utilisation - SPAMT-Test*, rapport interne HECR Arc, 162p.

Sardy, S., Bilat, C., Tseng, P. et Chavez-Demoulin, V. (2002), A Comparison Between L1 Markov Random Field-Based and Wavelet-Based Estimator", in *Statistical Data Analysis Based on the L1-Norm and Related Methods*, Y. Dodge (ed.), Birkhaeuser, Boston, (2002), 295-403.

## Annexe 1

L'algorithme de classification construit, nous l'avons testé sur 19 matériaux « test » prélevés dans la base de données mais avec des mesures nouvellement réalisées (manuellement). Le tableau 1 présente l'ensemble des résultats obtenus pour l'identification du matériau « test 1 » (les valeurs notées après chaque proposition correspondent aux distances cumulées (sommes des distances pour chaque solution) entre les tracés du matériau « test » et ceux des matériaux proposés pour les trois solutions considérées).

| **N°** | **Proposition** | **Distance cumulée et distances par solution** |
|---|---|---|
| [1] | Cu76.4_Sn12.0_Pb11.0_Ni0.4_Mn0.2 | **324** (KNO3 (163 ,50%) NaSesq (138 ,43%) HENNIEZ (23 ,7%)) |
| [2] | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 | **1'121** (KNO3 (815 ,73%) HENNIEZ (156 ,14%) NaSesq (150 ,13%)) |
| [3] | Cu68.3_Zn24.0_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 | **1'356** (KNO3 (605 ,45%) HENNIEZ (407,30%) NaSesq (345,25%))) |
| [4] | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 | **1'501** (KNO3 (1'167,78%) NaSesq (192,13%) HENNIEZ (142 ,9%)) |
| [5] | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | **1'537** (HENNIEZ (797,52%) NaSesq (407,26%) KNO3 (334 ,22%)) |
| [6] | Cu89.0_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 | **1'669** (KNO3 (1'238 ,74%) NaSesq (282,17%) HENNIEZ (150,9%)) |
| [7] | Cu88.0_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 | **1'763** (KNO3 (1'457,83%) NaSesq (192,11%) HENNIEZ (115,7%)) |
| [8] | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Ni1.1_Si1.3 | **2'666** (KNO3 (2'277 ,85%) HENNIEZ (255,10%) NaSesq (135 ,5%)) |
| [9] | Cu58.2_Zn39.0_Pb2.6_Fe0.2 | **2'704** (HENNIEZ (1'049 ,39%) KNO3 (857 ,32%) NaSesq (799 ,30%)) |
| [10] | Cu60.2_Zn38.0_Pb1.8 | **3'424** (NaSesq (1'510 ,44%) HENNIEZ (1'466 ,43%) KNO3 (448,13%)) |
| [11] | Cu59.1_Zn40.0_Pb0.9 | **3'504** (HENNIEZ (1'555,44%) NaSesq (1'283,37%) KNO3 (666 ,19%)) |
| [12] | Cu83.6_Sn7.0_Zn7.0_Pb0.8_Fe1.2_Si0.4 | **3'591** (KNO3 (3'447,96%) HENNIEZ (92,3%) NaSesq (52 ,1%)) |
| [13] | Cu84.2_Zn1.7_Sn11.0_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | **4'240** (KNO3 (3'675 ,87%) HENNIEZ (325 ,8%) NaSesq (240,6%)) |
| [14] | Cu69.5_Zn30.0_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 | **5'065** (KNO3 (4'698,93%) HENNIEZ (278,5%) NaSesq (88,2%)) |
| [15] | Cu58.5_Zn40.0_Pb1.3_Ni0.1_Fe0.1 | **5'257** (NaSesq (2'251,43%) HENNIEZ (2'108 ,40%) KNO3 (898 ,17%)) |
| [16] | Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1 | **5'287** (KNO3 (3'560,67%) NaSesq (885,17%) HENNIEZ (842,16%)) |
| [17] | Cu84.9_Sn9.0_Si3.8_Bi2.3 | **5'619** (KNO3 (5'366,95%) HENNIEZ (228,4%) NaSesq (25,0%)) |
| [18] | Cu66.0_Zn34.0 | **5'625** (KNO3 (4'623,82%) HENNIEZ (563,10%) NaSes (439,8%)) |
| [19] | Cu82.1_Zn14.0_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4 | **5'640** (KNO3 (5'345,95%) HENNIEZ (200,4%) NaSesq (96,2%)) |
| [20] | Cu62.6_Zn36.0_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 | **5'785** (KNO3 (3'777,65%) HENNIEZ (1'000,17%) NaSesq (1'001,17%)) |
| [21] | Cu64.0_Zn35.0_Sn1.0 | **5'786** (KNO3 (4'463,77%) NaSesq (766,13%) HENNIEZ (556,10%)) |
| [22] | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1 | **5'877** (KNO3 (4'265,73%) NaSesq (850,14%) HENNIEZ (762 ,13%)) |
| [23] | Cu85.8_Sn11.0_Zn1.3_Ni1.9 | **5'916** (KNO3 (5'589,94%) NaSesq (217,4%) HENNIEZ (111 ,2%)) |
| [24] | Cu49.9_Zn37.0_Ni8.4_Mn2.9_Pb1.8 | **5'927** (NaSesq (3'193 ,54%) HENNIEZ (2'297,39%) KNO3 (436,7%)) |
| [25] | Cu60.3_Zn35.0_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 | **5'930** (KNO3 (4'847,82%) HENNIEZ (730,12%) NaSesq (353,6%)) |
| [26] | Cu68.0_Zn32.0 | **5'999** (KNO3 (4'303,72%) NaSesq (1'285,21%) HENNIEZ (411,7%)) |
| [27] | Cu74.7_Ni25.0_Mn0.3 | **6'034** (KNO3 (5'380,89%) HENNIEZ (393,7%) NaSesq (262,4%)) |
| [28] | Cu58.5_Zn39.0_Pb2.0_Ni0.3_Fe0.2 | **6'043** (KNO3 (3'383,56%) NaSesq (1'789,30%) HENNIEZ (872,14%)) |
| [29] | Cu87.3_Sn6.0_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | **6'073** (KNO3 (5'663,93%) HENNIEZ (303,5%) NaSesq (108,2%)) |
| [30] | Cu65.0_Zn27.0_Ni8.0 | **6'085** (KNO3 (5'129,84%) HENNIEZ (490,8%) NaSesq (466,8%)) |
| [31] | Cu85.2_Zn14.8 | **6'113** (KNO3 (5'705,93%) HENNIEZ (251,4%) NaSesq (157,3%)) |
| [32] | Cu58.2_Zn40.0_Pb1.8 | **6'124** (NaSesq (3'372,55%) HENNIEZ (1'719 ,28%) KNO3 (1'034,17%)) |
| [33] | Cu72.0_Zn28.0 | **6'198** (KNO3 (5'387,87%) HENNIEZ (548,9%) NaSesq (263,4%)) |
| [34] | Cu59.3_Zn39.0_Pb1.7 | **6'222** (KNO3 (4'663,75%) NaSesq (808,13%) HENNIEZ (751,12%)) |
| [35] | Cu75.1_Zn24.9 | **6'257** (KNO3 (5'158,82%) HENNIEZ (729,12%) NaSesq (370,6%)) |
| [36] | Cu80.2_Sn18.0_Zn1.4_Fe0.3_Mn0.1 | **6'286** (KNO3 (5'671,90%) NaSesq (323,5%) HENNIEZ (292,5%)) |
| [37] | Cu61.3_Zn38.0_Pb0.7 | **6'331** (KNO3 (3'512 ,55%) NaSesq(1'503,24%) HENNIEZ (1'316,21%)) |
| [38] | Cu62.9_Zn35.0_Pb1.6_Si0.5 | **6'350** (KNO3 (5'210 ,82%) HENNIEZ (836,13% ) NaSesq (304 ,5%)) |
| [39] | Cu84.4_Sn15.0_Pb0.6 | **6'434** (KNO3 (6'082 ,95%) NaSesq (245,4%) HENNIEZ (107,2%)) |
| [40] | Cu70.0_Zn30.0 | **6'441** (KNO3 (4'574,71%) NaSesq (985,15%) HENNIEZ (882,14%)) |
| [41] | Cu96.4_As3.3_S00.3 | **6'444** (KNO3 (6'086,94%) NaSesq (222,3%) HENNIEZ (136,2%)) |
| [42] | Cu87.0_Sn9.4_Si3.6 | **6'448** (KNO3 (5'827,90%) NaSesq (436,7%) HENNIEZ (186,3%)) |
| [43] | Cu86.0_Sn14.0 | **6'459** (KNO3 (6'162 ,95%) NaSesq (166,3%) HENNIEZ (131,2%)) |
| [44] | Cu83.9_Sn14.0_Zn2.1 | **6'462** (KNO3 (5'757,89%) NaSesq (485,8%) HENNIEZ ( 220,3%)) |
| [45] | Cu85.7_Sn11.0_Ni3.3 | **6'486** (KNO3 (6'130,95%) HENNIEZ (244,4%) NaSesq (111,2%)) |
| [46] | Cu62.3_Zn36.0_Sn1.7 | **6'533** (KNO3 (4'583,70%) HENNIEZ (1'033,16%) NaSesq (917,14%)) |
| [47] | Cu92.2_Zn7.8 | **6'573** (KNO3 (6'087,93%) NaSesq (312,5%) HENNIEZ (174,3%)) |
| [48] | Cu88.0_Zn12.0 | **6'605** (KNO3 (5'943,90%) HENNIEZ (359,5%) NaSesq (303,5%)) |
| [49] | Cu90.0_Sn10.0 | **6'618** (KNO3 (6'278,95%) HENNIEZ (261,4%) NaSesq (79,1%)) |
| [50] | Cu89.0_Zn11.0 | **6'690** (KNO3 (6'030,90%) HENNIEZ (449,7%) NaSesq (211,3%)) |
| [51] | Cu61.8_Zn26.0_Ni12.0_Fe0.2 | **6'708** (KNO3 (4'813,72%) HENNIEZ (1'085,16%) NaSesq (810,12%)) |
| [52] | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3 | **6'889** (KNO3 (6'090,88%) HENNIEZ (468,7%) NaSesq (332,5%)) |
| [53] | Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1 | **7'027** (KNO3 (4'459,63%) NaSesq (1'411,20%) HENNIEZ (1'158,16%)) |
| [54] | Cu97.6_Be2.0_Ni0.3_Fe0.1 | **7'031** (KNO3 (6'508,93%) HENNIEZ (291,4%) NaSesq (231,3%)) |
| [55] | Cu89.5_Al8.5_Ni2.0 | **7'122** (KNO3 (6'686,94%) NaSesq (229,3%) HENNIEZ (207,3%)) |
| [56] | Cu94.2_Zn5.8 | **7'141** (KNO3 (6'323,89%) HENNIEZ (502,7%) NaSesq (316,4%)) |
| [57] | Cu92.3_Sn7.7 | **7'169** (KNO3 (6'660,93%) HENNIEZ (335,5%) NaSesq (174,2%)) |
| [58] | Cu86.3_Al11.0_Ni1.5_Fe1.2 | **7'211** (KNO3 (6'412,89%) NaSesq (728,10%) HENNIEZ (71,1%)) |
| [59] | Cu76.9_Al13.0_Ni5.8_Fe3.8_Mn0.5 | **7'223** (KNO3 (6'307,87%) NaSesq (798 ,11%) HENNIEZ (118 ,2%)) |
| [60] | Cu59.0_Zn39.0_Pb1.6_Ni0.3_Fe0.1 | **7'228** (KNO3 (4'662,64%) NaSesq (1'547,21%) HENNIEZ (1'020,14%)) |

| | | |
|---|---|---|
| [61] | Cu61.3_Zn37.0_Pb1.7 | **7'234** (KNO3 (4'160,58%) HENNIEZ (1'633,23%) NaSesq (1'441,20%)) |
| [62] | Cu92.0_Zn8.0 | **7'339** (KNO3 (6'753,92%) NaSesq (360,5%) HENNIEZ (226,3%)) |
| [63] | Cu45.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn5.3_Pb0.9 | **7'426** (KNO3 (3'715,50%) HENNIEZ (2'18,29%) NaSesq (1'530,21%)) |
| [64] | Cu91.0_Sn6.5_Ag2.5 | **7'503** (KNO3 (6'726,90%) HENNIEZ (493 ,7%) NaSesq (284 ,4%)) |
| [65] | Cu65.0_Zn35.0 | **7'548** (KNO3 (4'247,56%) HENNIEZ (1'854,25%) NaSesq (1'448 ,19%)) |
| [66] | Cu64.0_Zn36.0 | **7'623** (KNO3 (4'498,59%) HENNIEZ (2'073,27%) NaSesq (1'052,14%)) |
| [67] | Cu94.7_Zn5.3 | **7'698** (KNO3 (6'566,85%) HENNIEZ (623,8%) NaSesq (509,7%)) |
| [68] | Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2 | **7'799** (KNO3 (3'986,51%) NaSesq (1'954,25%) HENNIEZ (1'859,24%)) |
| [69] | Cu88.4_Sn5.7_Ag5.9 | **7'839** (KNO3 (6'840,87%) HENNIEZ (502,6%) NaSesq (497 ,6%)) |
| [70] | Cu82.4_Sn5.6_Ag12.0 | **7'849** (KNO3 (6'858,87%) HENNIEZ (524,7%) NaSesq (467 ,6%)) |
| [71] | Cu55.3_Zn42.0_Pb2.3_Al0.4 | **7'907** (KNO3 (3'391,43%) HENNIEZ (2'570,33%) NaSesq (1'946 ,25%)) |
| [72] | Cu96.1_Sn3.9 | **8'014** (KNO3 (6'852,85% ) HENNIEZ (640,8%) NaSesq (522,7%)) |
| [73] | Cu56.2_Zn43.0_Pb0.8 | **8'023** (KNO3 (4'361,54%) HENNIEZ (1'886,24%) NaSesq (1'776,22%)) |
| [74] | Cu100.0 | **8'197** (KNO3 (6'665,81%) HENNIEZ (824,10%) NaSesq (707 ,9%)) |
| [75] | Cu53.9_Zn46.1 | **11'576** (HENNIEZ (4'955,43%) KNO3 (3'656,32%) NaSesq (2'965,26%)) |

Tab. 1 : Résultats bruts donnés par l'algorithme de classification.

On observe que l'outil suggère que ce matériau a une composition proche de celle de l'alliage Cu76.4_Sn12.0_Pb11.0_Ni0.4_Mn0.2 (bronze au plomb). La distance cumulée est ici de 324, une valeur bien plus faible que celle des propositions suivantes. Dans ce cas l'hypothèse est fortement probable et effectivement le matériau « test 1 » est bien l'alliage proposé.

A noter, comme le montre la liste « simplifiée » ci-dessous (extrait des 10 premières positions du tableau 1), que les autres alliages proposés par l'algorithme sont pour la plupart des bronzes quaternaires ou des laitons au plomb de compositions sensiblement différentes de celle de l'alliage retenu. On peut donc en conclure que la parenté du matériau testé avec une « famille » de matériaux peut être qualifiée avec une bonne certitude.

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 324 | Cu76.4_Sn12.0_Pb11.0_Ni0.4_Mn0.2 OK |
| [2] | 1'121 | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 |
| [3] | 1'356 | Cu68.3_Zn24.0_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 |
| [4] | 1'501 | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 |
| [5] | 1'537 | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 |
| [6] | 1'669 | Cu89.0_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 |
| [7] | 1'763 | Cu88.0_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 |
| [8] | 2'666 | Cu85.1_Zn3.3_Sn5.8_Pb3.4_Ni1.1_Si1.3 |
| [9] | 2'704 | Cu58.2_Zn39.0_Pb2.6_Fe0.2 |
| [10] | 3'424 | Cu60.2_Zn38.0_Pb1.8 |

Le tableau 2 donne les résultats obtenus pour l'ensemble des matériaux « tests ».

| Tests | Résultats proposés | Commentaires |
|---|---|---|
| 1 | Cu76.4_Sn12.0_Pb11.0_Ni0.4_Mn0.2 | OK |
| 2 | Cu87.3_Sn6.0_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4 | OK. Les autres matériaux suggérés et bien classés sont impossibles. |
| 3 | Cu84.2_Zn1.7_Sn11.0_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1 | OK |
| 4 | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2 | OK |
| 5 | Cu85.2_Zn14.8 | OK. Les autres matériaux suggérés et bien classés sont impossibles. |
| 6 | Cu75.1_Zn24.9 | OK. Les autres matériaux suggérés et bien classés sont impossibles. |
| 7 | **Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1** | Non. La vraie composition de notre matériau est **Cu70.0_Zn30.0** (n°2 dans le classement). Les autres matériaux suggérés et bien classés sont improbables. |
| 8 | Cu64.0_Zn36.0 | OK. Les autres matériaux suggérés et bien classés sont improbables. |
| 9 | Cu53.9_Zn46.1 | OK |
| 10 | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1 | OK. Confirmation par la couleur |
| 11 | Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2 | OK. Tracés caractéristiques et présence de |

| | | |
|---|---|---|
| | | taches laissées par les gouttes en milieu KNO3 et NaSesq |
| 12 | Cu45.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn5.3_Pb0.9 | OK. Pas de taches laissées par les gouttes en milieu KNO3 et NaSesq |
| 13 | Cu62.9_Zn35.0_Pb1.6_Si0.5 | OK. Autres matériaux proposés impossible. |
| 14 | **Cu62.6_Zn36.0_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1** | Non. La vraie composition de notre matériau est : **Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1** (n°8 dans le classement). A noter qu'on trouve néanmoins les principaux éléments d'alliage. |
| 15 | **Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1** | Non. La vraie composition de notre matériau est : **Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1** (n°2 dans le classement). A noter que les 3 autres matériaux bien classés sont impossibles. |
| 16 | Cu58.5_Zn40.0_Pb1.3_Ni0.1_Fe0.1 | OK |
| 17 | Cu58.5_Zn39.0_Pb2.0_Ni0.3_Fe0.2 | OK |
| 18 | Cu58.2_Zn40.0_Pb1.8 | OK |
| 19 | Cu55.3_Zn42.0_Pb2.3_Al0.4 | OK. L'autre matériau suggéré bien classé est impossible. |

Tab. 2 : Matériaux « tests » utilisés pour tester l'algorithme de comparaison et de classification. La colonne 2 donne la proposition la plus probable suggérée et la colonne 3 commente ce résultat.

On remarque que les matériaux « test 3 », « test 4 », « test 9 », « test 16 », « test 17 » et « test 18 » donnent des résultats assez proches de ceux obtenus pour le matériau « test 1 ». Ce sont soit des bronzes quaternaires et des laitons avec ou sans plomb. A noter que la correspondance entre le matériau « dit inconnu » et celui de la base de données est bonne (distance cumulée faible pour la première proposition et nettement plus forte pour les suivantes) pour les matériaux « test 3 » et « test 4 » mais nettement moins bonne pour les matériaux « test 9 », « test 16 », « test 17 » et « test 18 ». Ces résultats s'expliquent pour les trois derniers par la présence de plomb qui, on le sait, donne des résultats peu reproductibles dans certaines solutions.

Matériau « test 3 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 233 | Cu84.2_Zn1.7_Sn11.0_Pb2.7_Ni0.3_Si0.1. OK |
| [2] | 895 | Cu83.6_Sn7.0_Zn7.0_Pb0.8_Fe1.2_Si0.4. |
| [3] | 1'418 | Cu69.5_Zn30.0_Si0.3_Ni0.1_Fe0.1 |
| [4] | 1'475 | Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1 |
| [5] | 1'494 | Cu66.0_Zn34.0 |
| [6] | 1'655 | Cu64.0_Zn35.0_Sn1.0 |
| [7] | 1'746 | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1 |
| [8] | 1'759 | Cu62.6_Zn36.0_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 |
| [9] | 1'799 | Cu60.3_Zn35.0_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4 |
| [10] | 1'914 | Cu68.0_Zn32.0 |

Matériau « test 4 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 363 | Cu76.9_Zn7.5_Sn9.1_Pb5.6_Mn0.5_Ni0.2_Fe0.2. OK |
| [2] | 1'221 | Cu68.3_Zn24.0_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 |
| [3] | 1'468 | Cu76.4_Sn12.0_Pb11.0_Ni0.4_Mn0.2 |
| [4] | 2'192 | Cu58.2_Zn39.0_Pb2.6_Fe0.2 |
| [5] | 2'295 | Cu89.5_Zn2.4_Sn5.6_Pb2.5 |
| [6] | 2'396 | Cu87.1_Zn5.5_Sn5.3_Pb1.5_Ni0.5_Fe0.1 |
| [7] | 2'747 | Cu88.0_Zn3.9_Sn4.3_Pb3.8 |
| [8] | 2'843 | Cu89.0_Zn2.4_Sn5.8_Pb1.6_Ni1.1_Si0.1 |
| [9] | 2'925 | Cu60.2_Zn38.0_Pb1.8 |
| [10] | 3'001 | Cu59.1_Zn40.0_Pb0.9 |

Matériau « test 9 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 997 | Cu53.9_Zn46.1. OK |
| [2] | 4'755 | Cu55.3_Zn42.0_Pb2.3_Al0.4 |
| [3] | 5'079 | Cu56.2_Zn43.0_Pb0.8 |
| [4] | 5'081 | Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2 |
| [5] | 5'184 | Cu65.0_Zn35.0 |
| [6] | 5'329 | Cu45.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn5.3_Pb0.9 |
| [7] | 5'540 | Cu64.0_Zn36.0 |
| [8] | 5'590 | Cu61.3_Zn37.0_Pb1.7 |
| [9] | 6'206 | Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1 |
| [10] | 6'311 | Cu59.0_Zn39.0_Pb1.6_Ni0.3_Fe0.1 |

Matériau « test 16 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 677 | Cu58.5_Zn40.0_Pb1.3_Ni0.1_Fe0.1. OK |
| [2] | 1'115 | Cu58.2_Zn40.0_Pb1.8 |
| [3] | 1'679 | Cu59.1_Zn40.0_Pb0.9 |
| [4] | 1'728 | Cu49.9_Zn37.0_Ni8.4_Mn2.9_Pb1.8 |
| [5] | 1'745 | Cu60.2_Zn38.0_Pb1.8 |
| [6] | 2'686 | Cu58.2_Zn39.0_Pb2.6_Fe0.2 |
| [7] | 3'895 | Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2 |
| [8] | 3'964 | Cu68.3_Zn24.0_Sn4.3_Pb2.9_Fe0.5 |
| [9] | 4'085 | Cu61.3_Zn38.0_Pb0.7 |
| [10] | 4'113 | Cu58.5_Zn39.0_Pb2.0_Ni0.3_Fe0.2 |

Matériau « test 17 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 699 | Cu58.5_Zn39.0_Pb2.0_Ni0.3_Fe0.2. OK |
| [2] | 1'069 | Cu62.6_Zn36.0_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1 |
| [3] | 1'129 | Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1 |
| [4] | 1'513 | Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1 |
| [5] | 1'550 | Cu61.3_Zn38.0_Pb0.7 |
| [6] | 1'685 | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1 |
| [7] | 1'741 | Cu59.0_Zn39.0_Pb1.6_Ni0.3_Fe0.1 |
| [8] | 1'780 | Cu68.0_Zn32.0 |
| [9] | 1'788 | Cu61.3_Zn37.0_Pb1.7 |
| [10] | 1'833 | Cu70.0_Zn30.0 |

Matériau « test 18 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 833 | Cu58.2_Zn40.0_Pb1.8. OK |
| [2] | 1'309 | Cu49.9_Zn37.0_Ni8.4_Mn2.9_Pb1.8 |
| [3] | 1'780 | Cu58.5_Zn40.0_Pb1.3_Ni0.1_Fe0.1 |
| [4] | 3'454 | Cu59.1_Zn40.0_Pb0.9 |
| [5] | 3'543 | Cu60.2_Zn38.0_Pb1.8 |
| [6] | 4'204 | Cu55.3_Zn42.0_Pb2.3_Al0.4 |
| [7] | 4'303 | Cu58.2_Zn39.0_Pb2.6_Fe0.2 |
| [8] | 5'086 | Cu45.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn5.3_Pb0.9 |
| [9] | 5'151 | Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2 |
| [10] | 5'632 | Cu58.5_Zn39.0_Pb2.0_Ni0.3_Fe0.2 |

Pour d'autres matériaux « test », la différence entre les distances cumulées de la proposition 1 (exacte) et des suivantes est plus faible. Si la première proposition est fortement probable, les autres ne peuvent pas être ignorées. En fait, ces dernières sont à écarter car elles s'avèrent improbables comme le montre les commentaires ci-dessous pour les 9 premières propositions relatives au matériau « test 2 » qui est un bronze au Zn. En effet, les autres matériaux proposés par l'outil de comparaison / classification ([2]-[6] et [8]-[9]) donnent des tracés électrochimiques tout à fait spécifiques dans certaines solutions que l'on ne retrouve pas pour notre matériau test. La proposition [7] est impossible car une tache est obtenue en solution de sesquicarbonate de sodium suite à la mesure qu'on n'obtient pas avec notre matériau test.

Matériau « test 2 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 200 | Cu87.3_Sn6.0_Zn5.8_Pb0.5_Ni0.4. OK |
| [2] | 550 | Cu88.0_Zn12.0. Impossible car comportement en milieu KNO3 spécifique. |
| [3] | 552 | Cu89.0_Zn11.0. Même remarque que ci-dessus. |
| [4] | 645 | Cu90.0_Sn10.0. Comportement en milieu NaSesq différent de notre matériau. |
| [5] | 668 | Cu85.7_Sn11.0_Ni3.3. Même remarque que ci-dessus. |
| [6] | 675 | Cu90.6_Sn9.1_Ni0.3. Comportement spécifique en milieu eau Henniez®. |
| [7] | 776 | Cu85.8_Sn11.0_Zn1.3_Ni1.9. Tache en milieu NaSesq qu'on n'a pas avec notre matériau inconnu. |
| [8] | 898 | Cu94.2_Zn5.8. Impossible car comportement en milieu KNO3 spécifique. |
| [9] | 919 | Cu96.4_As3.3_S0.3. Comportements très différents de notre matériau. |

Des résultats similaires sont obtenus avec les matériaux « test 5 » et « test 8 ». Pour le matériau « test 10 », les autres propositions sont écartées du fait de la couleur spécifique du matériau test (blanc) qui est la même que celle de la première proposition. Pour le matériau « test 6 », une proposition est écartée du fait de la couleur de l'alliage suggéré (blanc) et une autre du fait du manque de reproductibilité des tracés obtenus en eau minérale Henniez® par rapport à ceux de notre matériau test dans cette solution qui sont eux reproductibles. Les propositions faites pour le matériau « test 13 » posent l'ensemble des problèmes cités ci-dessus. La deuxième proposition pour les matériaux « test 11 » et « test 19 » est écartée du fait de l'absence de taches laissées par les solutions KNO3 et de sesquicarbonate de sodium alors qu'elles sont observées sur le matériau test et la proposition 1. C'est l'inverse qui est observé pour le matériau « test 12 ». Le détail de ces résultats est présenté ci-dessous. A noter que les distances cumulées de la proposition 1 pour ces matériaux tests sont assez faibles sauf pour le matériau « test 19 » qui contient du plomb.

Matériau « test 5 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 275 | Cu85.2_Zn14.8. OK |
| [2] | 648 | Cu82.1_Zn14.0_Sn2.7_Pb0.8_Fe0.4. Comportement en milieu KNO3 spécifique. |
| [3] | 651 | Cu92.2_Zn7.8. Impossible car comportement en milieu KNO3 spécifique. |
| [4] | 721 | Cu84.4_Sn15.0_Pb0.6. Même remarque que ci-dessous. |
| [5] | 721 | Cu86.0_Sn14.0. Comportements en milieu eau Henniez® et NaSesq spécifiques. |
| [6] | 738 | Cu84.9_Sn9.0_Si3.8_Bi2.3. Même remarque que ci-dessus. |

Matériau « test 6 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 221 | Cu75.1_Zn24.9. OK |
| [2] | 463 | Cu72.0_Zn28.0. Proche du matériau ci-dessus. |
| [3] | 610 | Cu65.0_Zn27.0_Ni8.0. Ce matériau est de couleur blanche ! |
| [4] | 641 | Cu62.9_Zn35.0_Pb1.6_Si0.5. Tracés de forme non similaire d'un tracé à l'autre contrairement aux tracés pour notre matériau en milieu eau Henniez®. |

Matériau « test 8 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 489 | Cu64.0_Zn36.0. OK |
| [2] | 805 | Cu65.0_Zn35.0. Tracés sensiblement différents des nôtres. |
| [3] | 992 | Cu61.3_Zn37.0_Pb1.7. Même remarque que ci-dessus. |

Matériau « test 10 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 226 | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1 OK. Confirmation par la couleur (blanche) différente des autres matériaux ci-dessous. |
| [2] | 746 | Cu59.3_Zn39.0_Pb1.7 |
| [3] | 830 | Cu64.0_Zn35.0_Sn1.0 |
| [4] | 875 | Cu66.0_Zn34.0 |
| [5] | 964 | Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1 |

Matériau « test 11 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 680 | Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2 OK. Le critère de couleur ne peut être utilisé pour confirmation. Par contre notre matériau inconnu a des taches suite à l'application des gouttes de KNO3 et de NaSesqui, comme c'est le cas pour le matériau ci-dessus. Le matériau ci-dessous n'a quant à lui pas de tache dans aucune des solutions utilisées. De plus son comportement en solution de NaSesq est caractéristique. |
| [2] | 947 | Cu56.2_Zn43.0_Pb0.8 |

Matériau « test 12 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 446 | Cu45.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn5.3_Pb0.9 OK. Contrairement au maillechort ci-dessous, notre matériau inconnu n'a pas de tache comme le maillechort ci-dessus. |
| [2] | 932 | Cu46.8_Zn34.0_Ni14.0_Mn4.0_Pb1.2 |

Matériau « test 13 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 370 | Cu62.9_Zn35.0_Pb1.6_Si0.5 OK. |
| [2] | 583 | Cu75.1_Zn24.9. Tache avec NaSesq et comportement dans cette solution différent du nôtre. |
| [3] | 594 | Cu60.3_Zn35.0_Pb2.1_Sn1.2_Ni0.4_Fe0.6_Al0.4. En solution KNO3, forme du tracé dans l'étape d'initiation non similaire d'un tracé à un autre (ce n'est pas le cas dans le cas de notre matériau inconnu). |
| [4] | 694 | Cu65.0_Zn27.0_Ni8.0. Matériau blanc (le nôtre est jaune-rouge). |
| [5] | 777 | Cu72.0_Zn28.0. Même remarque que ci-dessous. |
| [6] | 922 | Cu61.8_Zn26.0_Ni12.0_Fe0.2 . En solution eau Henniez®, forme du tracé dans l'étape d'initiation similaire d'un tracé à un autre (ce n'est pas le cas dans notre cas de figure). |
| [7] | 949 | Cu66.0_Zn34.0. Tracé en milieu eau Henniez® très différent du nôtre. |

Matériau « test 19 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 903 | Cu55.3_Zn42.0_Pb2.3_Al0.4. OK. Notre matériau inconnu a des taches suite à l'application des gouttes de KNO3 et de NaSesqui, comme c'est le cas pour le matériau ci-dessus. Le matériau ci-dessous n'a quant à lui pas de tache dans aucune des solutions utilisées. |
| [2] | 977 | Cu56.2_Zn43.0_Pb0.8 |

Les premières propositions faites par l'algorithme pour les matériaux « test 7 », « test 14 » et « test 15 » ne sont pas les bonnes. Les distances cumulées de la première proposition sont élevées comme le montre les résultats ci-dessous. Pour les matériaux « test 7 » et « test 15 », la seconde proposition est la bonne alors que les autres posent les mêmes problèmes que ceux évoqués précédemment : tracés électrochimiques spécifiques de nos matériaux tests qu'on ne retrouve pas avec les autres dans certaines solutions, couleur inadéquate des alliages. Le matériau « test 14 » est le plus délicat à analyser. On constate, en effet, que la proposition correcte n'est que la huitième dans la liste suggérée par l'algorithme. Lorsqu'on détaille les résultats de manière plus approfondie, on constate que les 5 premières propositions sont des laitons au plomb de composition proche de celle de notre matériau test. Les autres propositions sont, par contre, impossibles du fait de la couleur du matériau proposé ou des formes spécifiques des tracés.

Matériau « test 7 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 839 | Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1. Tracés différents en solution de NaSesq par rapport aux tracés de notre matériau. |
| [2] | 967 | Cu70.0_Zn30.0. OK |
| [3] | 994 | Cu62.3_Zn36.0_Sn1.7. Tracés sensiblement différents des nôtres. |

Matériau « test 14 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 1'066 | Cu62.6_Zn36.0_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1. Comportement effectivement assez proche de notre matériau inconnu ! |
| [2] | 1'289 | Cu61.3_Zn38.0_Pb0.7. Comportement effectivement assez proche de notre matériau inconnu ! |
| [3] | 1'313 | Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1. En eau Henniez® tracé très différent. |
| [4] | 1'656 | Cu58.5_Zn39.0_Pb2.0_Ni0.3_Fe0.2. Comportement effectivement assez proche de notre matériau inconnu ! |
| [5] | 1'830 | Cu61.3_Zn37.0_Pb1.7. En KNO3, forme du tracé très différente. |
| [6] | 1'869 | Cu62.3_Zn36.0_Sn1.7. Les formes des tracés n'ont rien à voir avec celles de notre matériau inconnu. |
| [7] | 1'878 | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1. Matériau blanc alors que le nôtre est jaune. |
| [8] | 1'969 | Cu61.9_Zn35.0_Pb3.1. OK. Notre matériau est bien un laiton au plomb. Trois des 5 premières propositions sont assez proches. Les 2 suivantes sont impossibles comme indiqué ci-dessus. |

Matériau « test 15 »

| N° | Distance cumulée | Alliage proposé |
|---|---|---|
| [1] | 602 | Cu63.5_Zn24.0_Ni12.0_Pb0.4_Fe0.1. Impossible : ce matériau est de couleur blanche. |
| [2] | 788 | Cu58.9_Zn39.0_Pb2.1. OK. Tracé en eau Henniez® caractéristique. |
| [3] de | 904 | Cu59.3_Zn39.0_Pb1.7. Tracés en eau Henniez® et KNO3 différents par rapport à ceux notre matériau inconnu. |
| [4] | 953 | Cu62.6_Zn36.0_Pb0.9_Ni0.4_Fe0.1. Tracé en eau Henniez® différent par rapport à celui de notre matériau inconnu. |

.

## Annexe 2

### Matériel pour la mesure des potentiels

Le schéma suivant présente le matériel nécessaire pour la collecte manuelle des données.

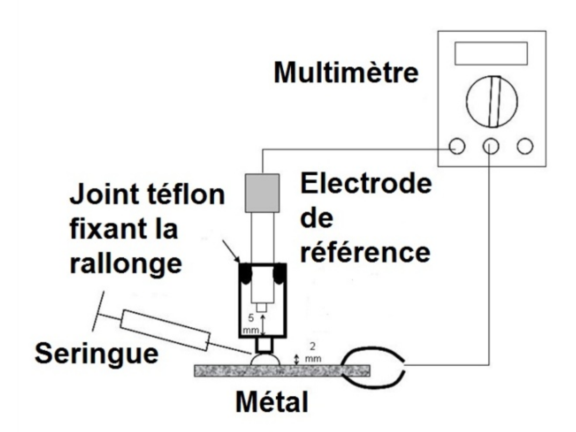



Fig. 1 : Schéma montrant le matériel nécessaire à la mesure manuelle des potentiels.

Le schéma suivant présente le matériel nécessaire pour la collecte automatique des données.

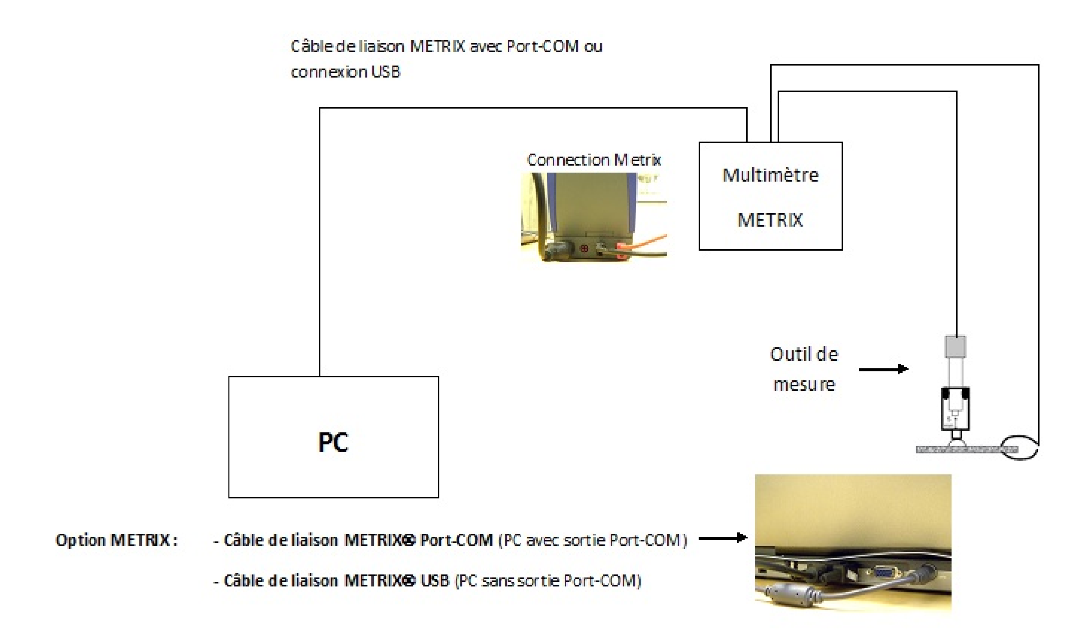



Fig. 2 : Schéma montrant le matériel nécessaire à la mesure automatique des potentiels.

Pratiquement on a besoin de :

- Un **système de mesure** constitué d'une électrode de référence (ER) et d'une rallonge. Les mesures sont faites par rapport à l'électrode Ag/AgCl (210mV/Electrode normale à hydrogène : 0V). Comme l'ER est équipée d'un fritté ou d'une membrane à son extrémité qui permettent les échanges entre la solution contenue dans l'ER et le milieu extérieur, on insère l'électrode dans une rallonge munie elle-même d'un fritté à son extrémité (voir cliché ci-dessous) afin d'éviter toute pollution du milieu extérieur. Un ruban de téflon appliqué sur l'ER permet de maintenir la rallonge en place (Fig. 3).



Fig. 3 : Le système de mesure ER / rallonge en place.

La solution insérée dans la rallonge dépend de celle en contact du fritté. Ainsi si la solution est du KNO3 ou du sesquicarbonate de sodium (NaSesq) on utilise les mêmes solutions dans la rallonge. Si par contre la solution en contact du fritté est de l'eau minérale, la rallonge est remplie de KNO3 (solution plus conductrice).

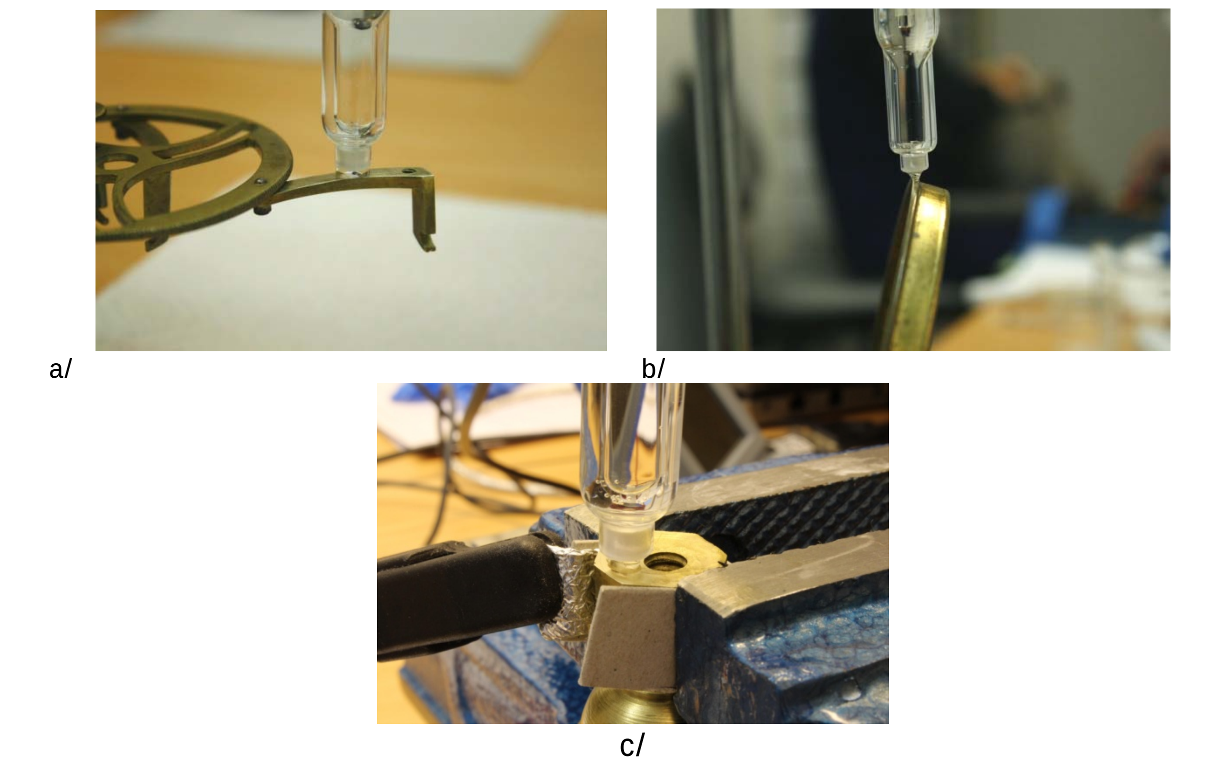
L'opération de remplissage de la rallonge doit être réalisée 1/2h avant le démarrage des mesures afin d'assurer la stabilisation du système et l'extrémité de l'ER doit se situer à environ 5mm du fritté de la rallonge. Le système ER / rallonge est maintenu dans un tube à essai rempli de la solution utilisé pour les mesures (eau Henniez®, KNO3 ou NaSesq.).

Après le polissage de la surface du matériau métallique étudié, le système ER / rallonge est positionné à une distance de 2mm de la surface du métal poli. On applique alors un volume constant de solution (20µL) entre la membrane de la rallonge et la surface du métal avec une seringue (rincée avec la solution test) (Fig. 4).



Fig. 4 : Application avec une seringue d'un volume constant de solution entre le système ER / rallonge et la surface du métal.

La distance entre l'extrémité de la rallonge et la surface du métal doit être telle que la goutte de solution ne soit ni écrasée (Fig. 5a), ni trop étirée (Fig. 5b). La figure 5c montre le positionnement souhaitée. Parfois l'étirement de la goutte ou son écrasement s'expliquent par la nécessité de travailler sur une surface extrêmement limitée ou la nature du matériau (très mouillant).



a/ b/

c/

Fig. 5 : Aspect de la goutte de solution placée entre l'extrémité de la rallonge et la surface du métal étudié. Goutte large sur surface mouillante (a/), goutte étirée sur une surface très limitée (b/) et goutte de taille souhaitée (c/).

A noter que le bon fonctionnement de l'ER est essentiel. Pour cela on compare son potentiel à celui d'une autre ER neuve dans de l'eau de ville (la différence lue sur un multimètre doit correspondre à celle donnée par la différence des potentiels fournis par le fournisseur).

- o Fournisseur d'électrodes Ag/AgCl : Metrohm, Radiometer.
- o Fournisseur de rallonges : Radiometer.
- o Ordre de prix. Electrode : 120,00€ et rallonge : 120,00€.

- D'un **multimètre**. Pour la collecte automatique des données, la gamme METRIX de Chauvin-Arnoux (www.metrix.fr) a été sélectionnée du fait de la forte impédance du multimètre et de la documentation existante permettant de déchiffrer les bits (données binaires) passés sur le Port-Com (Fig. 6).




Fig. 6 : Modèle M3282 de la marque Metrix.

Le multimètre est connecté au PC par un câble USB. Le multimètre METRIX M3282 a été interfacé de telle façon qu'il puisse communiquer avec le logiciel DiscoveryMat.

- o Fournisseur : Chauvin-Arnoux
- o Ordre de prix (avec câble USB) : 1015,00 CHF (hors taxe), soit 840,00€ environ.

Pour la collecte manuelle des données, on peut recommander le multimètre MHitOne+ de Gossen Metrawatt ou le M3900 de GmbH Electronics (Fig. 7). En fait tout multimètre de très forte impédance (10MΩ) peut convenir.







Fig. 7 : Multimètre MHitOne de Gossen Metrawatt et M3900 de GmbH Electronics.

- Fournisseur : Gossen Metrawatt / GmbH Electronics
- Ordre de prix : entre 500 et 1015,00 CHF HT, soit 420 à 840,00€ environ.

- **Autres éléments** :
  - Porte-électrode type Seven de Mettler-Toledo (Fig. 8). Ordre de prix : 110,00€.




Fig. 8 : Porte-électrode Mettler-Toledo.

  - Étau pour perceuse à colonne (Fig. 9) pour tenir l'objet s'il est de petites dimensions. Ordre de prix : max 100€ HT.



Fig. 9 : Exemple d'étau pour perceuse à colonne.

  - Statif et différentes noix et tiges pour tenir l'objet s'il est de grandes dimensions. Ordre de prix : environ 100€ HT.

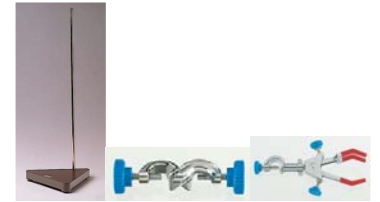


Fig. 10 : Matériel de fixation des objets lors des mesures.

  - Différents câblages, pinces crocos. Ordre de prix : qqes 10€.
  - Seringues de 0.5mL avec marques de 10μL. Ordre de prix : qqes € (on trouve ces seringues dans les pharmacies).

## Annexe 3

### Manuel d'utilisation du logiciel DiscoveryMat

Ce logiciel a été créé pour collecter des données (potentiels de corrosion pris par de matériaux métalliques lorsqu'ils sont en contact avec une solution), interpréter celles-ci afin de proposer une composition plausible et partager des données entre plusieurs partenaires. La langue anglaise a été choisie pour son utilisation.

Le logiciel possède donc trois outils visualisés sur la fenêtre de paramétrage située à gauche de la page d'accueil (Fig. 1):

1. **Collecte des données** (touche Scanner),
2. **Interprétation des données** (touche Data),
3. **Partage des données** (touche Cloud).

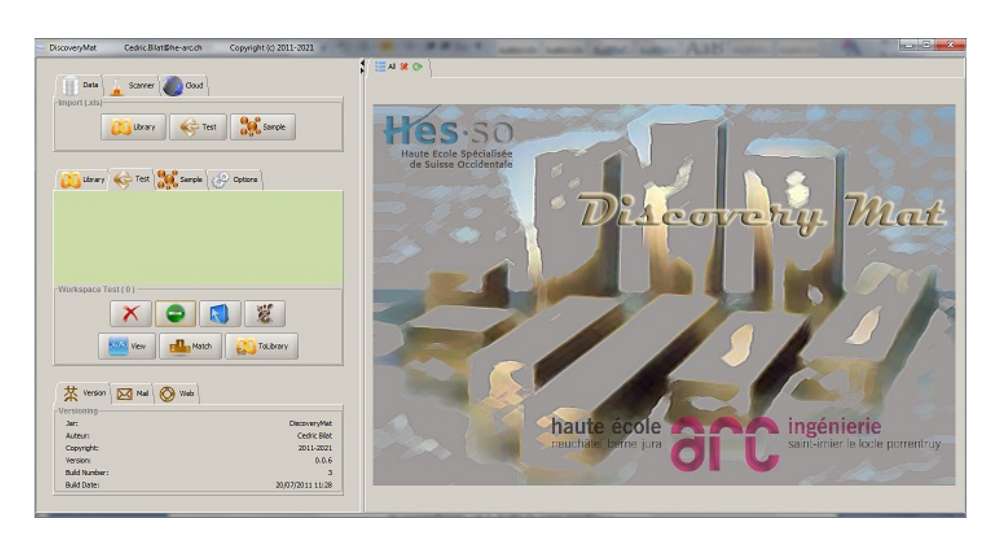



Fig. 1 : Fenêtre d'accueil du logiciel « DiscoveryMat » avec à gauche la fenêtre de paramétrage et à droite la zone graphique.

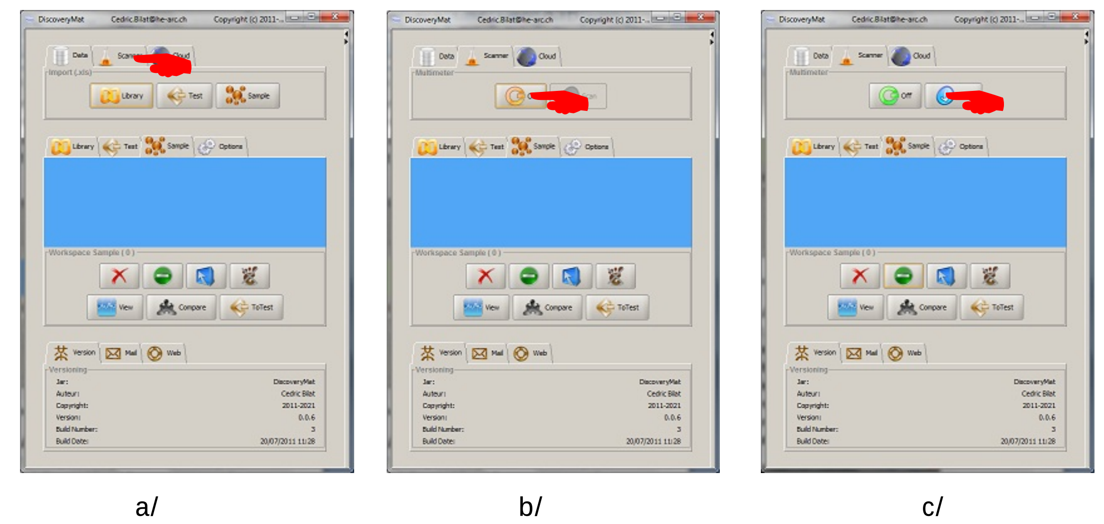
Le dernier outil n'a pas pu être mis en place dans le cadre du présent projet. Dans la suite nous détaillons l'utilisation des deux premiers outils qui sont opérationnels.

#### 1. La collecte des données (outil Scanner)

Le fichier *Protocole de collecte et d'interprétation de données avec le logiciel « DiscoveryMat»* (Annexe 4) détaille la mesure des potentiels et dans ce cadre les principales fonctions de l'outil développé.

Avec l'outil Scanner, il est possible de collecter automatiquement les données par pilotage d'un multimètre interfacé. Cet outil ne peut fonctionner qu'avec le multimètre METRIX M3282 (voir le fichier *Matériel pour la mesure des potentiels* – Annexe 2). Il s'agit là d'une limite importante qui, on le verra, n'empêche pas l'interprétation des données collectées manuellement avec une autre gamme de multimètre (voir section 2.2).

Une fois les différents branchements effectués pour la collecte des données, la commande de la prise de mesure démarre en cliquant sur la touche Scanner de la fenêtre de paramétrage (Fig. 2a), puis sur la touche On (Fig. 2b). Si la connection entre le PC et le multimètre n'est pas effective, le message d'erreur « Multimeter on failure » apparaît. Autrement la fenêtre de paramétrage se présente comme sur la Fig. 2c et l'outil Scanner est prêt pour la mesure. Il suffit pour cela de cliquer sur la touche Scan.



a/ b/ c/

Fig. 2 : Opérations de commande de la collecte des données.

Les potentiels mesurés dépendent en particulier de la préparation de surface des matériaux testés. Le polissage réalisé n'étant pas systématiquement le même, ces potentiels ne sont pas identiques d'une mesure à l'autre. L'outil Scanner mesure des potentiels sur une durée de 5 à 15min. (la fenêtre ci-dessous permet de visualiser en continu la prise de mesure effectuée toutes les secondes – Fig. 3). Trois tracés au moins (2 de 5min. (soit 300 points de mesure) et 1 de 15min. (soit 900 points de mesure)) sont nécessaires pour vérifier la reproductibilité des résultats mais seul le tracé de 15min. compte pour l'analyse des matériaux.

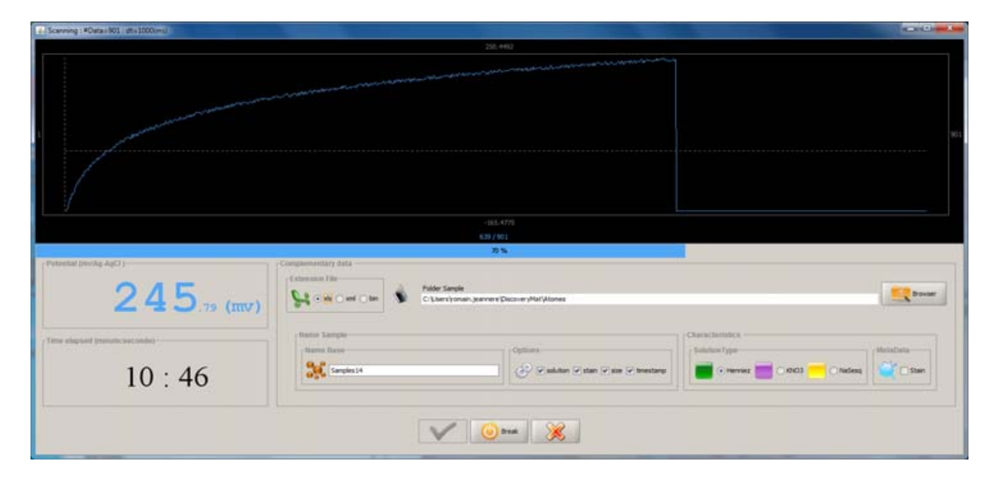



Fig. 3 : Visualisation de la prise continue des potentiels mesurés.

L'outil Scanner a été conçu de telle façon que la mesure s'arrête automatiquement après 15min. Aussi pour les mesures sur 5min. on est obligé d'arrêter manuellement le tracé avec la touche Break. Comme indiqué sur le graphe de la figure 3, le tracé ne donne pas en ordonné les valeurs de potentiels (lus en continu sous le graphe). On ne dispose en fait que des valeurs minimales et maximales du tracé inscrites en bas et en haut du graphe. Le temps écoulé est donné sous la valeur du potentiel mais également avec le déplacement du curseur bleu.

Un certain nombre d'informations sur le tracé doivent être notées par l'opérateur pendant la durée du tracé :

- Format final des données (xls (format Excel), xml (format texte) ou bin (format binaire)),
- Nom du tracé (associé ou non avec le nom de la solution testée, le nombre de points du tracé, l'heure et la date du tracé et la présence éventuelle d'une tache – informations sélectionnées dans le cadre Options),
- Dossier d'enregistrement (sur le disque dur du PC),





- Solution testée (un code de couleur est attribué à chaque solution : verte pour l'eau minérale Henniez®, viollette pour le KNO3 1%(w/v) et jaune pour le sesquicarbonate de sodium (NaSesq) 0.44gNaHC+0.21gNa2C/100mL,
- Présence ou non d'une tache laissée par la solution (information difficile à donner à ce niveau de l'expérience).

Après obtention, les deux premiers tracés de 5min. apparaissent dans l'espace de travail Sample (zone bleue) de la fenêtre de paramétrage. On peut vérifier qu'ils sont bien reproductibles en les sélectionnant avec la touche et en cliquant sur la touche (Fig. 4). Là encore aucune ordonnée n'apparaît sur le graphe de droite. Si les tracés se superposent, on estime que les tracés sont reproductibles. Si, par contre, ils sont distincts, il est difficile d'apprécier l'écart de potentiels entre les deux tracés.

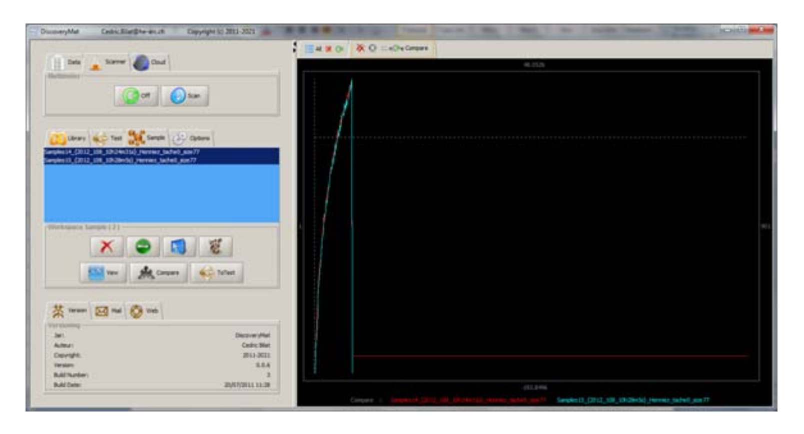


Fig. 4 : Comparaison de deux tracés pour vérifier leur reproductibilité.

Le fichier *Protocole de collecte et d'interprétation de données avec le logiciel « DiscoveryMat»* (Annexe 4) indique la marche à suivre si des problèmes de reproductibilité sont rencontrés.

Il est important de mentionner que l'enregistrement correct des données est essentiel si on souhaite par la suite revenir aux données de base. En effet le logiciel ne stocke pas de données. Comme seuls les tracés sur 15min. sont utilisés pour l'analyse des matériaux inconnus testés, les autres données peuvent être facilement égarées.

L'opérateur peut à tout moment éliminer définitivement de l'espace de travail et du disque dur du PC un ou plusieurs tracés avec la touche , ou les éliminer simplement de l'espace de travail tout en les conservant sur le disque dur avec la touche . Il peut aussi sélectionner tous les tracés de l'espace de travail avec la touche ou les désélectionner avec la touche . Il a également la possibilité de visualiser un ou plusieurs tracés avec la touche .

Au terme de cette étape, l'opérateur dispose pour un matériau inconnu testé de 9 tracés au moins (3 pour chaque solution).

## 2. L'interprétation des données (outil Data)

Le fichier *Protocole de collecte et d'interprétation de données avec le logiciel « DiscoveryMat »* (Annexe 4) détaille les étapes de l'interprétation des résultats et dans ce cadre les principales fonctions de l'outil développé.

L'opérateur a le choix de partir de données sous l'espace de travail Sample ou sous l'espace de travail Test. Dans le premier cas, il s'agit de tracés de 900 points (prise de points toutes les secondes sur 15min. avec l'outil Scanner du logiciel « DiscoveryMat »), dans le second cas de tracés de 60 points (prise de points toutes les 15s sur 15min. effectuée manuellement avec un multimètre non interfacé).

## 2.1. Identification d'un matériau inconnu testé à partir de ses tracés obtenus automatiquement avec le logiciel « DiscoveryMat »

Dans le cas de données obtenues avec le logiciel « DiscoveryMat », on sélectionne dans l'espace de travail Sample les 3 tracés de 900 points (correspondant à 15min.) obtenus pour chaque solution avec la touche **Ctrl** du clavier du PC (Fig. 5).




Fig. 5 : Sélection dans l'espace de travail Sample des 3 tracés sur 15min. du matériau inconnu testé.

En cliquant sur la touche ToTest on fait apparaître la fenêtre de la Fig. 6. Là encore l'opérateur doit noter un certain nombre d'informations relatives à la compilation pour un même matériau des trois tracés dans les trois solutions considérées : format des données, dossier d'enregistrement, nom du matériau Test associé ou non de la date et de l'heure de la compilation. Par ailleurs certaines caractéristiques des tracés dans chacune des solutions doivent être mentionnées (existence ou non de décalage horizontal entre les tracés réalisés dans une même solution (2 tracés 5min. et 1 tracé 15min.), de fluctuations de potentiels et d'une tache laissée par la solution sur la surface du métal). La fenêtre montre également l'allure grossière des trois tracés avec leurs couleurs respectives. Lorsque toutes les informations sont entrées, cliquer sur la touche ✓.

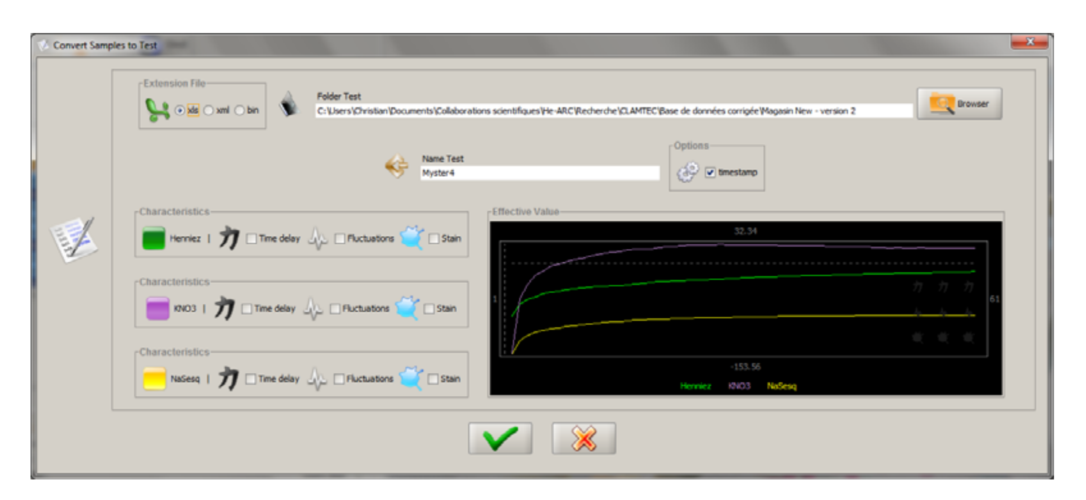



Fig. 6 : Enregistrement de la compilation des trois tracés du matériau inconnu testé, de leurs caractéristiques et visualisation grossière de l'ensemble des tracés.

La fenêtre suivante (Fig. 7) apparaît avec au niveau de la fenêtre de paramétrage le nom du matériau Test dans l'espace de travail Test et à droite ses tracés dans les trois solutions considérées avec en bas à droite le cartouche indiquant les caractéristiques des tracés.

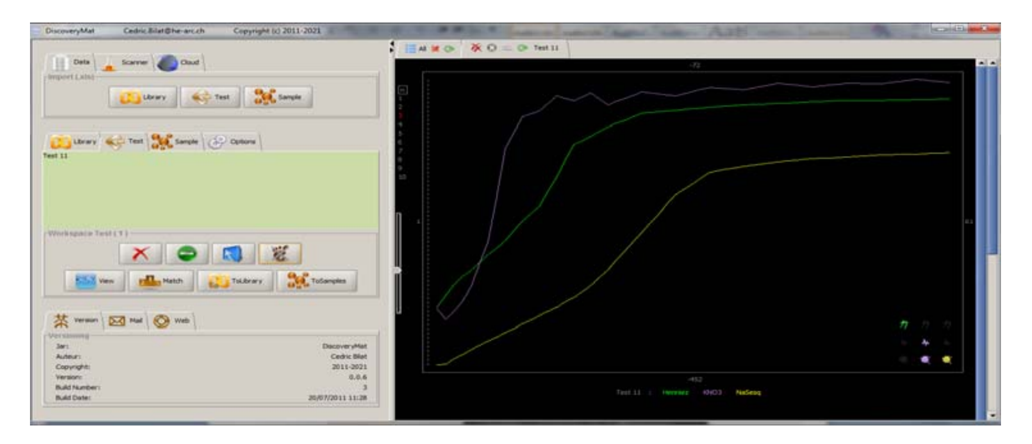
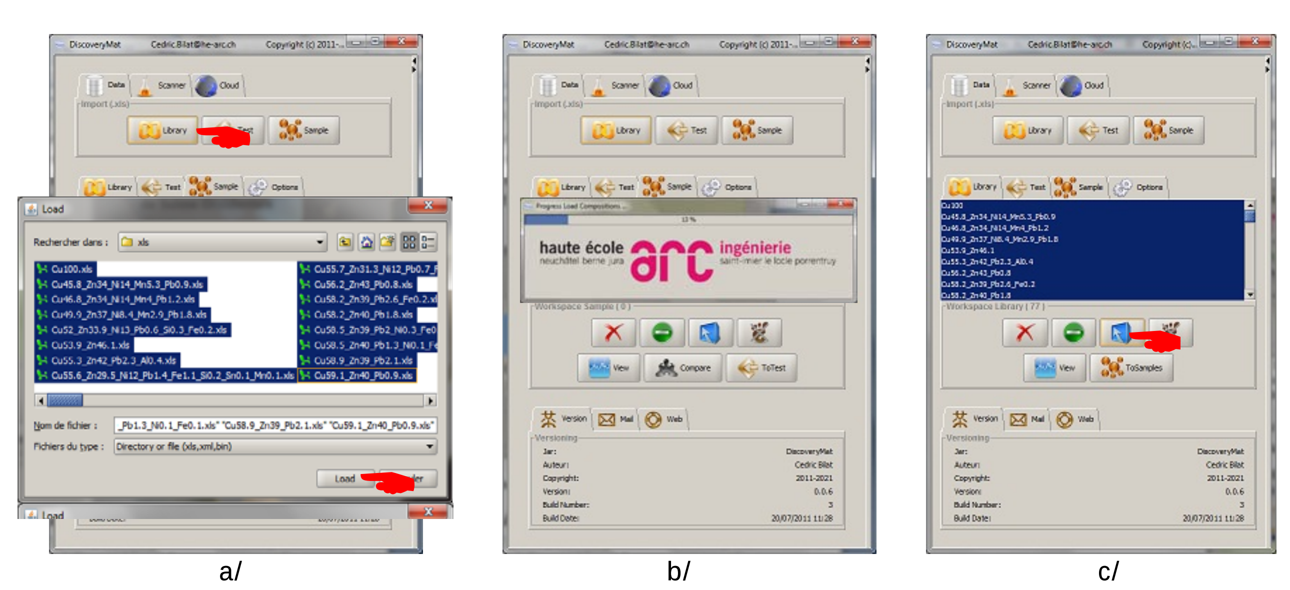


Fig. 7 : Visualisation des trois tracés du matériau inconnu testé et de leurs caractéristiques.

Cette dernière opération lisse les tracés initiaux puisque de 900 points de mesure on passe à 60 points seulement (ceux correspondant aux prises de mesure de 15s). En cliquant sur la touche ToSamples, on peut re-désolidariser les trois tracés en fichier Sample **mais on perd aussi les points situés entre les 15s**.

Pour analyser ce matériau test via l'outil Data du logiciel « DiscoveryMat », il faut sélectionner une base de données située sur le disque dur du PC et constituée de matériaux de composition connue dont les tracés électrochimiques vont être comparés à ceux du matériau test. En cliquant au niveau de la fenêtre de paramétrage sur la touche Library**,** on télécharge la base de données adéquate à partir du PC en sélectionnant le dossier correspondant et en surbrillant les fichiers à considérer (Fig. 8a). La fenêtre de % de téléchargement apparaît (Fig. 8b). Le téléchargement est long si le nombre de matériaux de la base de données est important et les fichiers sont au format xls. Il est plus rapide avec des fichiers en format xml et bin. Lorsque l'opération est terminée, les fichiers de la base de données apparaissent dans l'espace de travail Library de la fenêtre de paramétrage. Les sélectionner tous en cliquant sur (Fig. 8c).




a/ b/ c/

Fig. 8 : Opérations de commande du téléchargement des fichiers d'une base de données dans l'espace de travail Library.

Il s'agit ensuite de comparer les tracés du matériau Test avec ceux des matériaux de la base de données retenue en cliquant sur Match (Fig. 9).

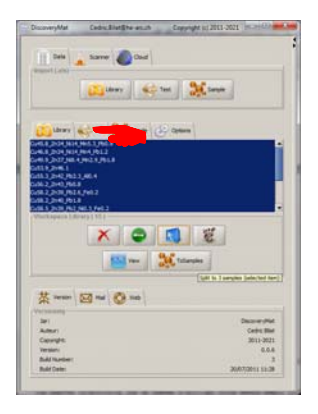



Fig. 9 : Commande de la comparaison des tracés du matériau inconnu testé
avec ceux des matériaux de la base de données retenue.

La partie graphique de la page d'accueil livre alors deux types d'information : en cliquant sur la touche Proposals, on obtient une liste de propositions de compositions obtenue par calculs des écarts de similarité (distances cumulées) entre les tracés des matériaux de la base de données retenue et ceux du matériau test inconnu (Fig. 10). Plus les écarts de similarité indiqués sont faibles plus le matching est plausible. Ainsi la proposition 1 dans la liste est la plus plausible, la dernière la moins.

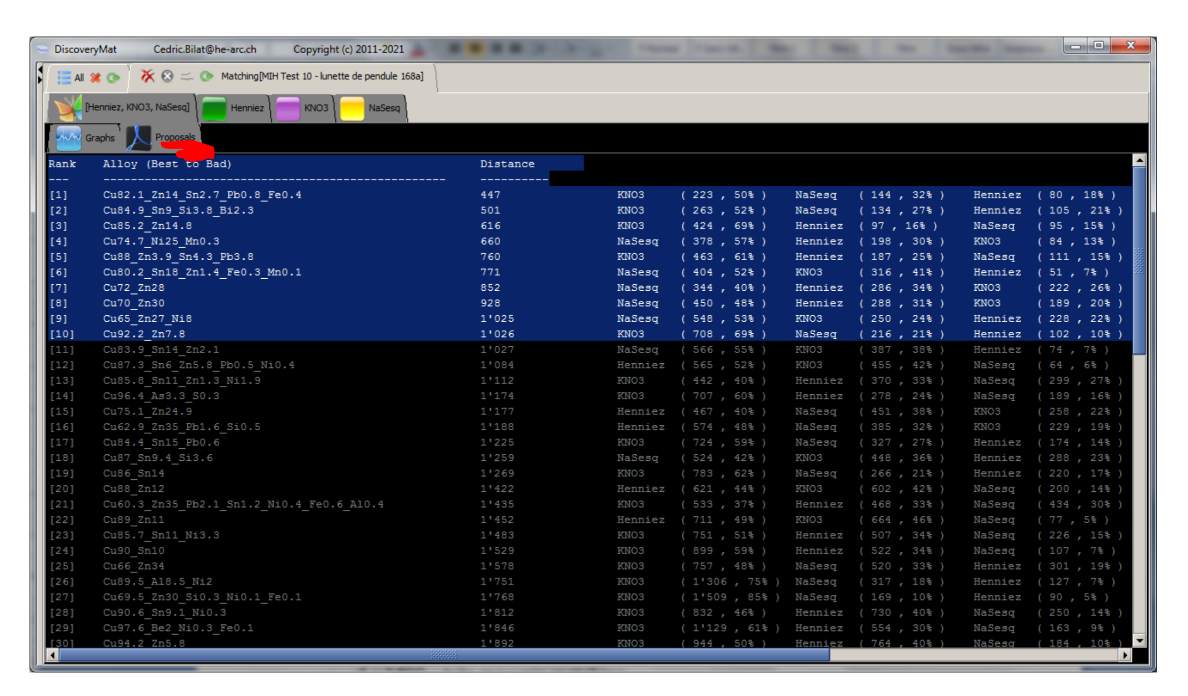



Fig. 10 : Liste de propositions de compositions du matériau inconnu testé
proposée par l'outil Data du logiciel « DiscoveryMat ».

L'utilisation pratique de l'outil Data du logiciel « DiscoveryMat » montre que dans la majorité des cas les tracés des matériaux inconnus testés ne trouvent pas pour les trois solutions d'équivalents exacts avec ceux des matériaux des bases de données retenues. Cela nous a amené à définir les domaines de plus ou moins grande correspondance suivants :

- d entre 250-450 : bon matching ;
- d entre 450-700 : assez bon matching ;
- d entre 700-900 : matching médiocre ;
- d entre 900-1100 : assez mauvais matching ;
- d entre 1100-1400 : mauvais matching ;
- d >1400 : très mauvais matching.

Ces niveaux de correspondance sont évolutifs en fonction de l'enrichissement de la base de données.

Le deuxième type d'information permet d'affiner cette première appréciation mathématique des tracés. Il consiste, en cliquant sur la touche Graphs, à comparer visuellement l'allure des tracés du matériau Test à ceux de chacun des matériaux de la base de données retenue (Fig. 11).

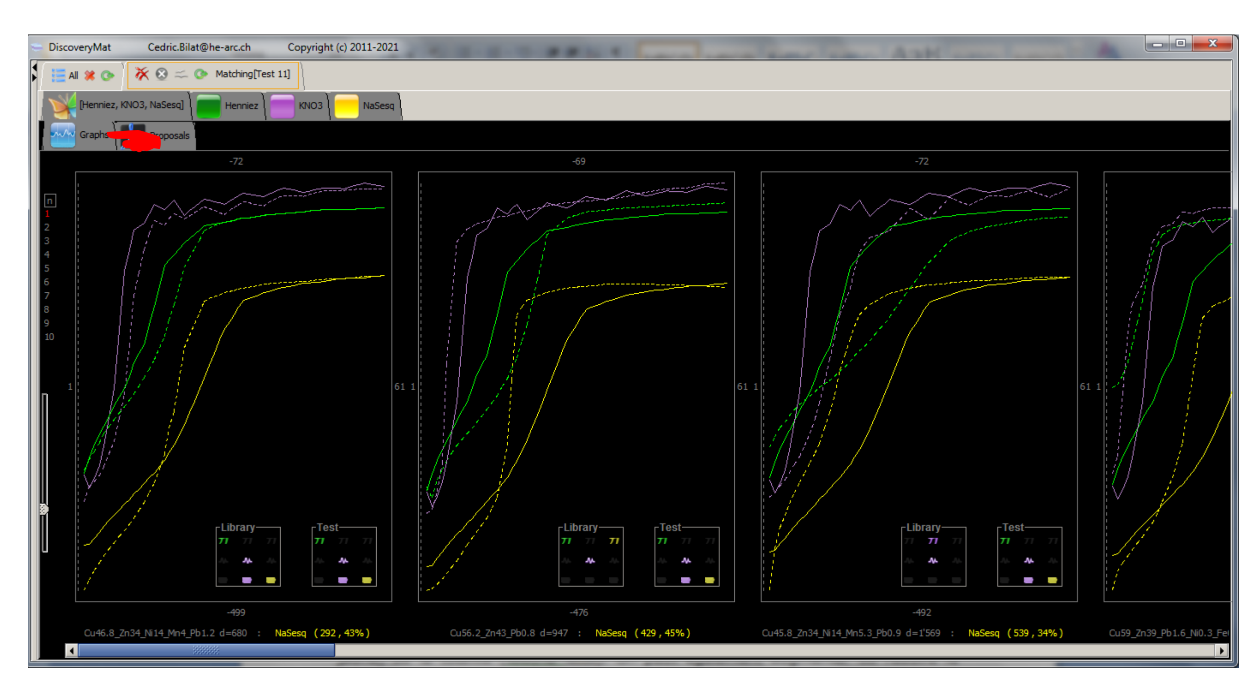



Fig. 11 : Comparaison visuelle des tracés du matériau inconnu testé à ceux de chacun des matériaux de la base de données retenue.

Plusieurs options existent pour visualiser une sélection des tracés (par exemple dans une solution spécifique en cliquant sur les touches de couleur verte, violette ou jaune) ou la totalité (touche ). On peut également augmenter ou réduire le nombre de lignes de graphes, diminuer leur taille ou les zoomer en jouant sur les nombres et le curseur situés à la gauche de la partie graphique.

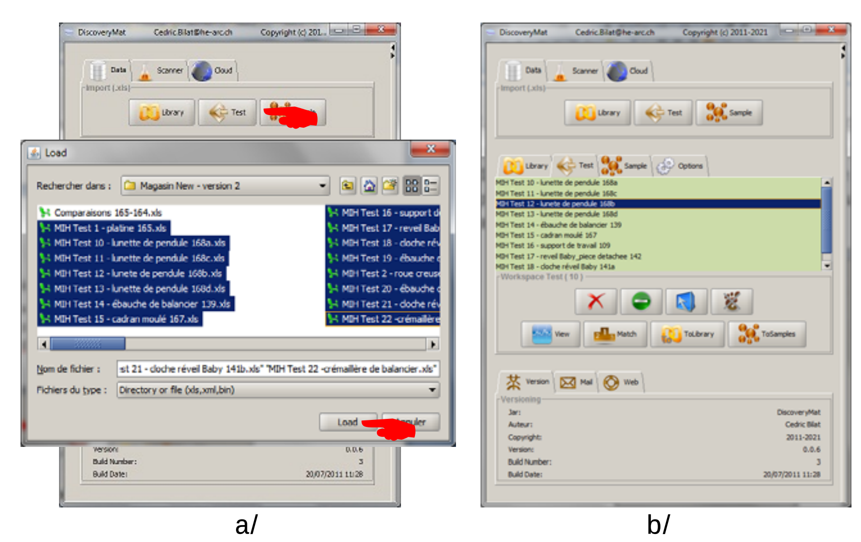
En plus des tracés on trouve, en bas à droite de chaque graphe, des cartouches donnant les caractéristiques mentionnées auparavant (décalage entre les tracés, fluctuations des potentiels et présence ou non d'une tache) à la fois pour le matériau inconnu testé et le matériau considéré de la base de données retenue. Deux matériaux très proches devraient, a priori, avoir les mêmes caractéristiques.

Au terme de cette analyse et du constat d'état préalable mené sur le matériau inconnu testé, l'opérateur est à même de pouvoir faire des propositions de composition.

### 2.2. Identification d'un matériau inconnu testé à partir de tracés obtenus manuellement

Un opérateur peut utiliser l'outil Data du logiciel DiscoveryMat sans avoir collecté ses données automatiquement avec le multimètre interfacé METRIX M3282. Les données doivent toutefois respecter impérativement le format de présentation des fichiers Test (voir le fichier *Protocole de collecte et d'interprétation de données avec le logiciel « DiscoveryMat »* - Annexe 4). Les prises de mesure sont faites toutes les 15s sur 15min. et se présentent sous la forme de tableaux Excel (3 pour les 3 solutions) rassemblés sous un seul fichier. On doit également préciser les caractéristiques des tracés (décalage entre les tracés (2x5min. et 1x15min.), fluctuations des potentiels et présence ou non d'une tache).

Les matériaux Test dont les données sont enregistrées sur le disque dur du PC sont sélectionnés en cliquant sur la touche Test de la fenêtre de paramétrage (Fig. 12a). On télécharge les données comme dans le cas des fichiers de la Library. S'il y a plusieurs matériaux Test, on surbrille le matériau qu'on souhaite plus spécifiquement analyser (Fig. 12b).




a/ b/

Fig. 12 : Commandes de téléchargement des fichiers d'un matériau inconnu testé dans l'espace de travail Test.

A partir de là l'analyse du matériau inconnu testé se fait comme dans la section 2.1.

### 2.3. Enrichissement des bases de données

Si à la suite de la comparaison des tracés électrochimiques d'un matériau inconnu testé à ceux de matériaux de la base de données retenue via l'outil Data du logiciel « DiscoveryMat », on constate que l'écart de similarité calculé est élevé (matching médiocre à très mauvais), il est judicieux d'analyser le matériau inconnu testé avec un autre outil d'analyse élémentaire (spectromètre de fluorescence X, spectromètre en dispersion d'énergie) afin d'insérer ce matériau dans la base de données et ainsi l'enrichir. Pour cela on clique sur la touche ToLibrary de la fenêtre de paramétrage (Fig. 13).

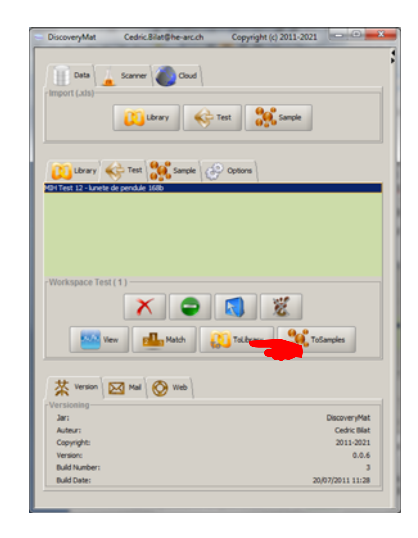



Fig. 13 : Insertion des tracés d'un matériau inconnu et identifié dans une base de données du PC.

La fenêtre suivante apparaît (Fig. 14). Une nouvelle fois l'opérateur doit mentionner le format des données à enregistrer, le dossier retenu (base de données existante) et le nom du fichier correspondant. Cliquer ensuite sur la touche .

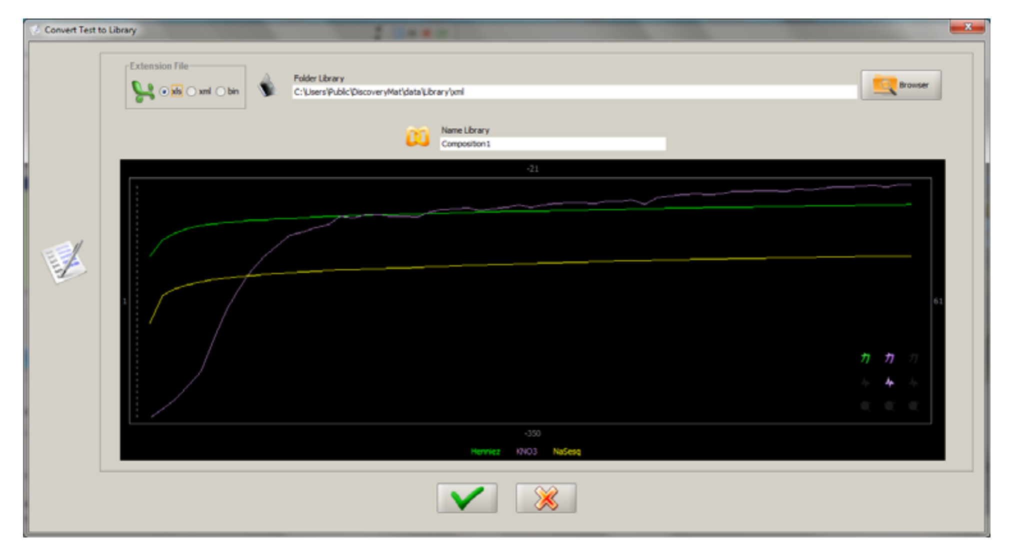



Fig. 14 : Enregistrement des trois tracés du matériau inconnu testé et identifié et de leurs caractéristiques dans une base de données existante.

La fenêtre suivante apparaît si le nom du fichier donné ne respecte pas les règles imposées ci-dessous (Fig. 15).

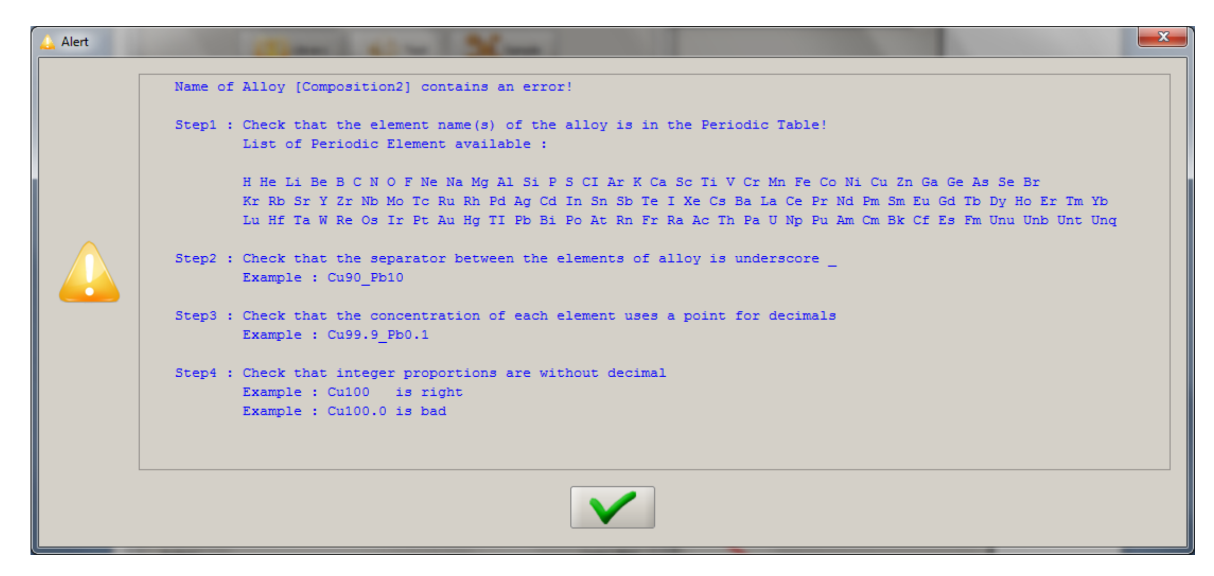



Fig. 15 : Consignes pour la dénomination des fichiers des matériaux des bases de données du PC.

## Annexe 4

### Protocole de collecte et d'interprétation de données avec le logiciel « DiscoveryMat »

En préalable de toute mesure…

Préparation du système Electrode de référence-ER / rallonge : vérification du bon fonctionnement de l'ER (immersion pendant 1/4h dans de l'eau de ville et suivi du potentiel avec une autre ER), remplissage de la rallonge (après rinçage) avec la solution test (sauf dans le cas de l'eau minérale : remplir avec KNO3 1% (w/v)), insertion de l'ER dans la rallonge et blocage avec un ruban de Téflon pour que le fritté de l'ER soit à 5mm du fritté de la rallonge, immersion de l'ensemble ER / rallonge dans un tube à essai contenant la solution test, maintien en place pendant 30min. (stabilisation du système). Pour plus d'information, voir le fichier « matériel pour la mesure des potentiels ».

Au moment de la mesure…

a. Fixation du système ER / rallonge à un statif à l'aide d'une noix de serrage, rinçage extérieur de la rallonge avec de l'eau déionisée et séchage du verre de la rallonge. Application d'un papier absorbant sur l'extrémité du fritté de la rallonge pour absorber toute goutte présente.

b. Polissage (local) du métal à étudier avec du papier recouvert de carbure de silicium (Struers 4000). Le protocole de polissage dépend de l'objet considéré (pouvant être placé sous un filet d'eau ou non, pour plus de précisions voir la partie du rapport relative à l'application de l'outil aux objets du MIH). La surface polie doit être légèrement plus grande que le diamètre du fritté de la rallonge.

c. Positionnement du système ER / rallonge et du métal afin qu'ils soient distants de 2mm environ et vérifier les connections (la sortie COM du multimètre est reliée au système ER / rallonge et la sortie V au métal). Le contact avec le métal se fait avec une pince crocodile et le point de contact est protégé des rayures avec une feuille d'aluminium.

d. Application d'une goutte de solution (20µL) entre le fritté de la rallonge et la surface du métal avec une seringue (rincée avec la solution test agitée avant utilisation).

### 1. Collecte des données

L'opérateur dispose de deux moyens de collecter les données : manuellement (Fig. 1a) avec tout type de multimètre (possédant une forte impédance ou résistance) ou automatiquement (Fig. 1b) avec un multimètre interfacé (gamme METRIX de Chauvin-Arnoux, modèle M3282) et piloté par le logiciel « DiscoveryMat ». Dans la suite on évoque tout d'abord la prise manuelle de mesures puis celle automatique utilisant le logiciel « DiscoveryMat ».





a/ b/

Fig. 1 : Collecte manuelle des données sur un tableau Excel d'un PC avec un multimètre Mhit 1+ (Gossen Metrawatt, www.gossenmetrawatt.com/) (a/) et automatique avec un multimètre M3282 piloté via le PC par le logiciel « DiscoveryMat » (b/).

## 1.1. Prise manuelle de mesures

La prise de mesures est immédiate. On utilise pour cela le fichier *Model file_Data collection* disponible sur le serveur « DiscoveryMat » (Fig. 2). Chaque fichier comporte 3 feuilles correspondant aux trois solutions testées (eau minérale Henniez®, KNO3 1% (w/v) et sesquicarbonate de sodium – NaSesq – 0.44gNaHC+0.21gNa2C/100mL). Noter l'ER utilisée sur la première ligne de chaque feuille et son n°, le pH et la conductivité de la solution. Les mesures sont effectuées toutes les 15s, sur une période de 5min. pour les deux premiers tracés et sur une période de 15min. pour le dernier, si les deux premiers tracés sont reproductibles (s'aider du graphe pour évaluer la reproductibilité des tracés). Dans le cas contraire, refaire un ou plusieurs tracés sur 5min. afin d'évaluer la tendance générale des tracés visualisés sur le graphe de droite. Ne réaliser le tracé sur 15min. que lorsque la non reproductibilité des tracés a été vérifiée et que celui obtenu est suffisamment représentatif de l'ensemble. Entre deux tracés, démonter le système de mesure. Après avoir essuyé la surface du métal à l'aide d'un papier absorbant, observer celle-ci pour détecter ou non la présence d'une tache laissée par la solution testée et reprendre les mesures.

Des informations complémentaires sont à ajouter :

- Forme du tracé dans la première partie du tracé (sur 5min.) - <u>case Initiation</u> : 0 pour formes différentes entre les tracés et 1 pour formes identiques ;
- Mêmes valeurs de potentiels dans la première partie du tracé - <u>case Reproducibility I</u> : 0 pour non reproductibilité et 1 pour reproductibilité ;
- Mêmes valeurs de potentiel dans la deuxième partie du tracé (de 10 à 15min.) - <u>case Development</u> : 0 pour valeurs différentes et 1 pour mêmes valeurs ;
- Présence ou non d'une tache laissée par la solution suite à la mesure de 15min. - <u>case Stain</u> : 0 pour pas de tache et 1 pour tache.

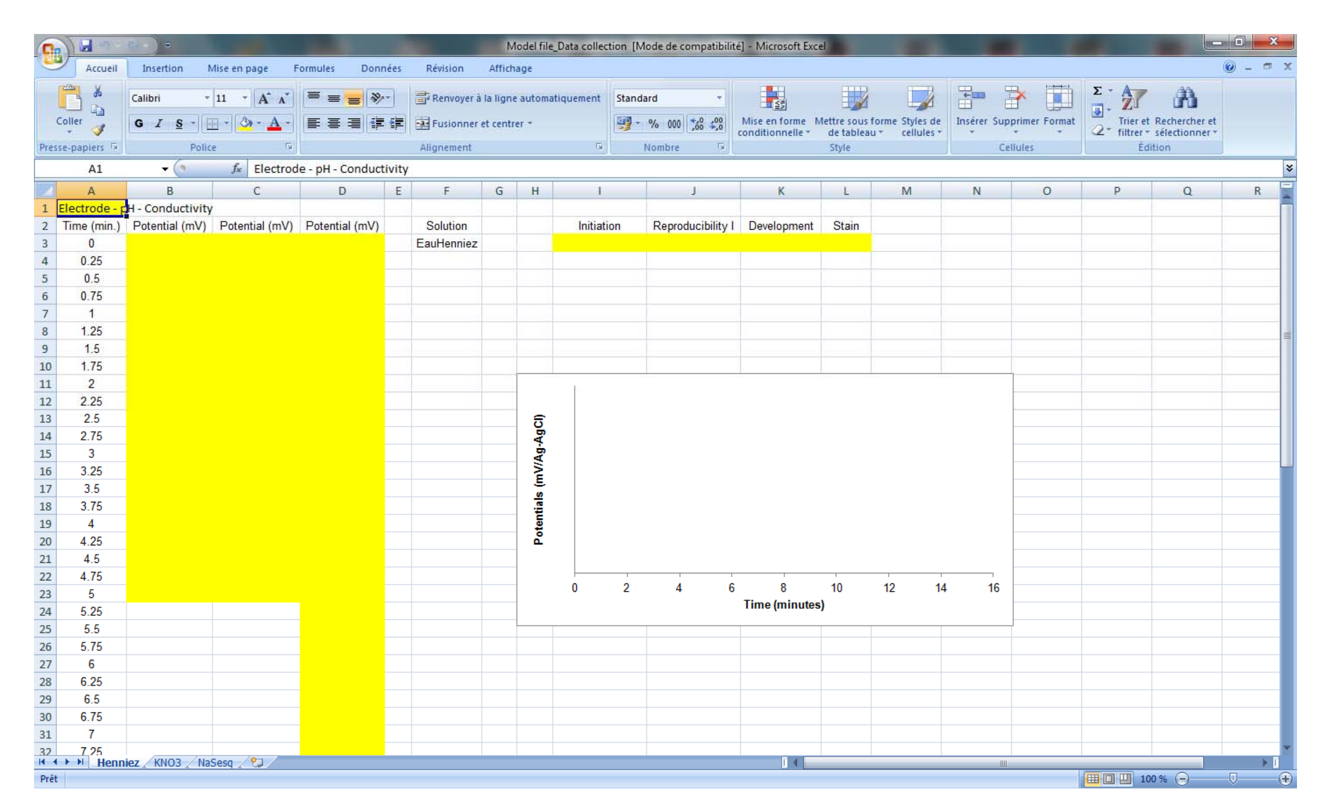



Fig. 2 : Feuille *Model file_Data collection* utilisée pour collecter les potentiels de corrosion mesurés manuellement sur un métal de composition inconnue en contact d'une solution eau Henniez®. Les surbrillances jaunes sont à éliminer lorsque les feuilles sont remplies.

Une fois l'ensemble des tracés effectués avec les trois solutions considérées, l'opérateur doit transférer les données des tracés sur 15min., sensés être représentatifs du comportement électrochimique du métal de composition inconnue dans ces trois solutions, dans un autre fichier *DiscoveryMat_Model file_Test measurements* disponible sur le serveur « DiscoveryMat » et exploitable par ce logiciel (Fig. 3). La première colonne en rouge n'est là que pour guider le remplissage de la deuxième colonne de potentiels (supprimer les valeurs données de la 1ère colonne suite au remplissage de la seconde tout en conservant cette colonne). Des informations complémentaires sont à ajouter (consulter pour cela les tracés des feuilles Excel. de la figure 2) :

- Décalage horizontal des tracés – case Time delay : 0 si pas de décalage et 1 si un décalage est observé ;
- Fluctuations des potentiels – case Fluctuations : 0 en l'absence de fluctuations et 1 en présence de celles-ci ;
- Présence d'une tache laissée par la solution après 15min. – case Stain : 0 pour pas de tache et 1 pour tache.

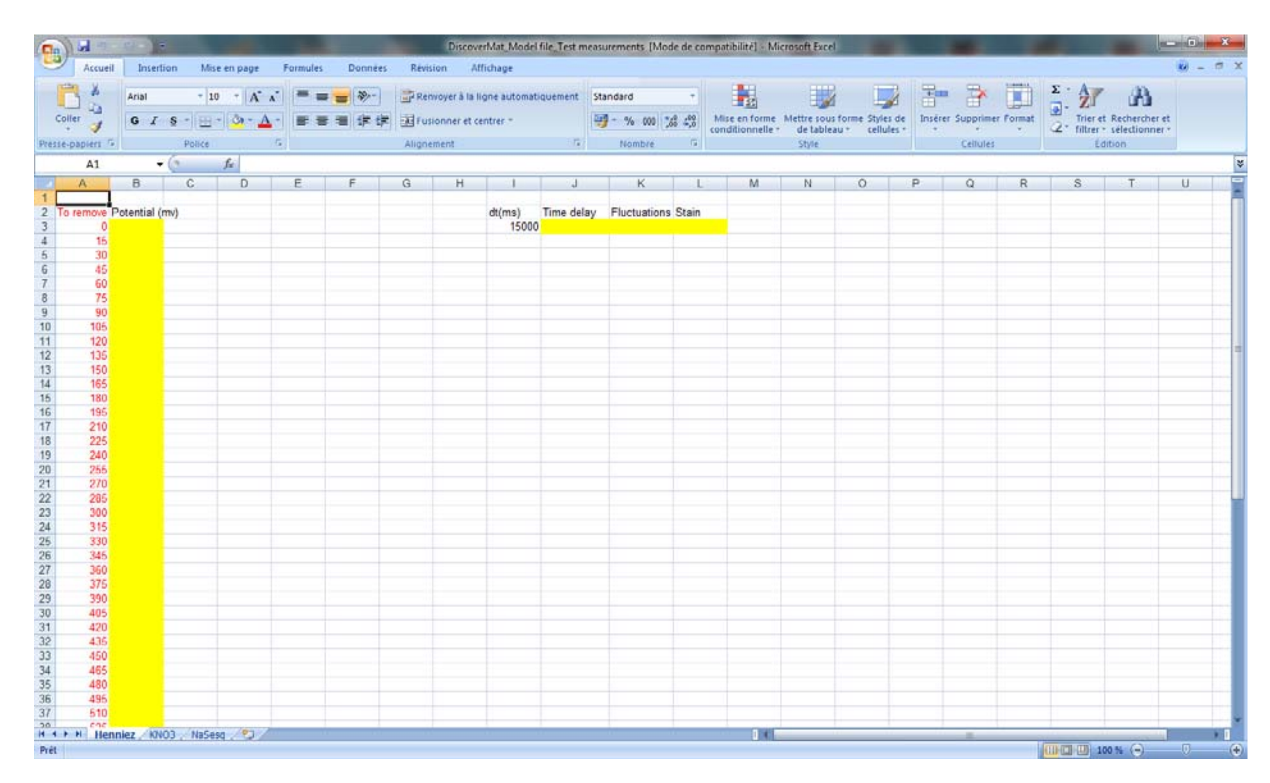



Fig. 3 : Feuille *DiscoveryMat_Model file_Test measurements* exploitable par le logiciel « DiscoveryMat » avec les potentiels de corrosion d'un métal de composition inconnue en contact d'une solution eau Henniez®, mesurés sur une durée de 15min. Les surbrillances jaunes sont à éliminer lorsque les feuilles sont remplies, tout comme les valeurs de la 1ère colonne.

Les fichiers Excel sont ensuite enregistrés sur le PC.

### 1.2. Prise automatique de mesures

#### 1.2.1. Vérification préalable des branchements entre le PC et le multimètre et mise en route du multimètre (Fig. 4) :

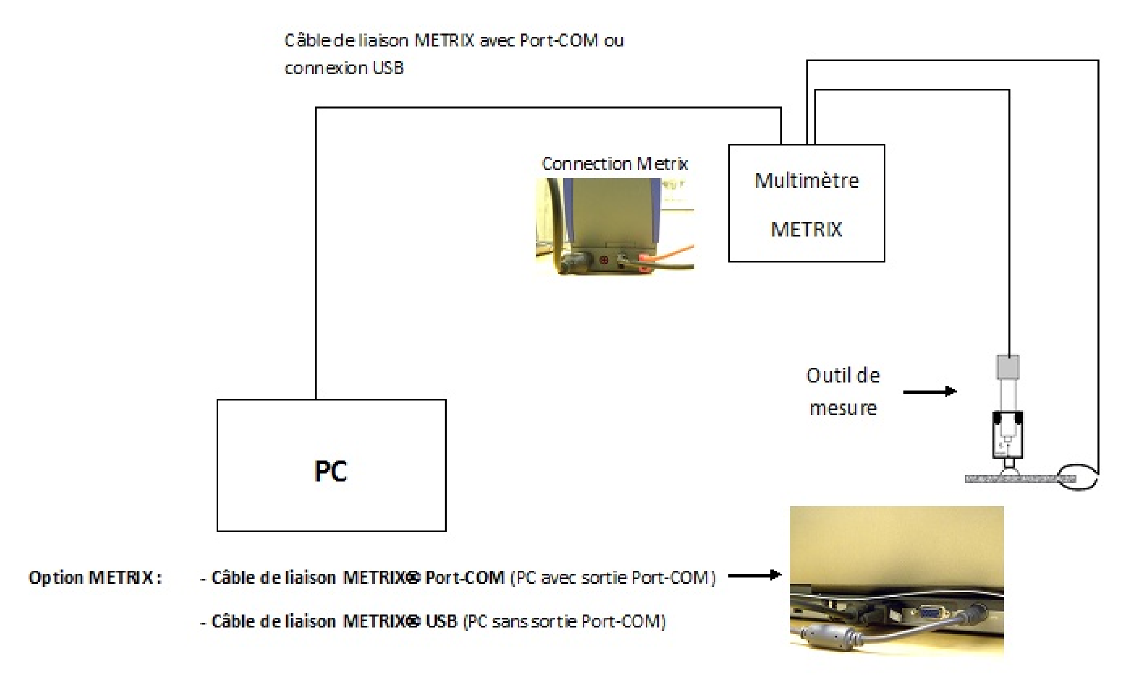



Fig. 4 : Branchement entre le multimètre et le PC pour la collecte automatique des données.

1.2.2. Démarrage de l'outil Scanner du logiciel « DiscoveryMat » pour la collecte des données (Fig. 5):

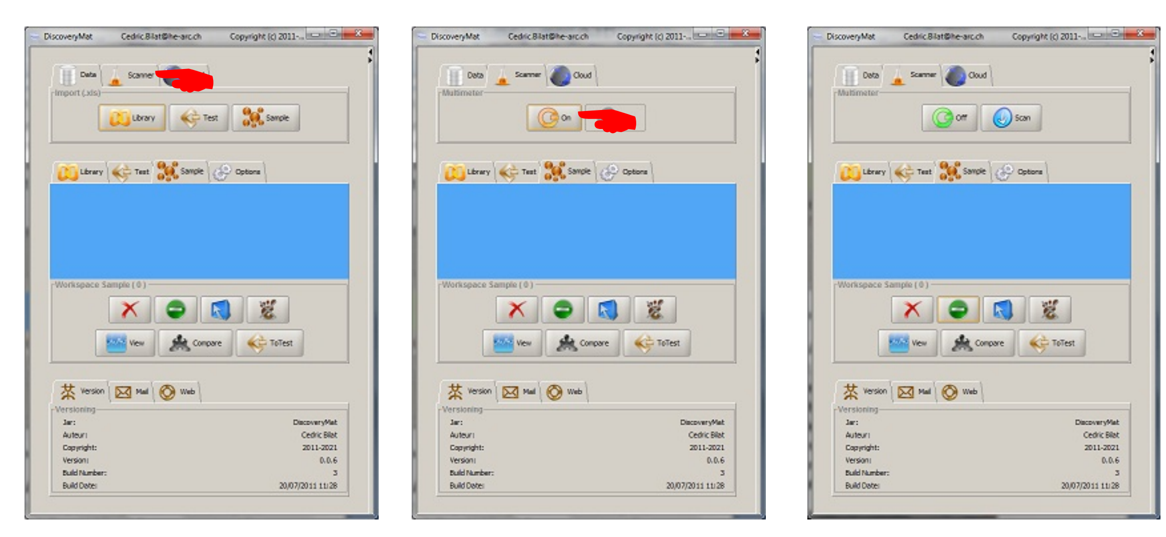


Fig. 5 : Opérations de commande de la collecte des données.




Au niveau de la fenêtre de paramétrage, cliquer sur la touche Scanner, puis sur la touche On. La fenêtre de paramétrage se présente alors comme ci-dessus (à droite) et l'outil Scanner est prêt pour la mesure (sur l'écran du multimètre, on voit apparaître en bas à droite le symbole qui clignote).

Si la dernière fenêtre n'apparaît pas, vérifier les connections. Eventuellement éteindre le multimètre et le rallumer, même chose avec le PC.

1.2.3. Une fois la goutte de solution insérée entre le fritté de la rallonge et la surface du métal, cliquer sur la touche Scan de la fenêtre de paramétrage du logiciel DiscoveryMat.

Le tracé du potentiel de corrosion en fonction du temps apparaît alors sur l'écran de la figure 6.

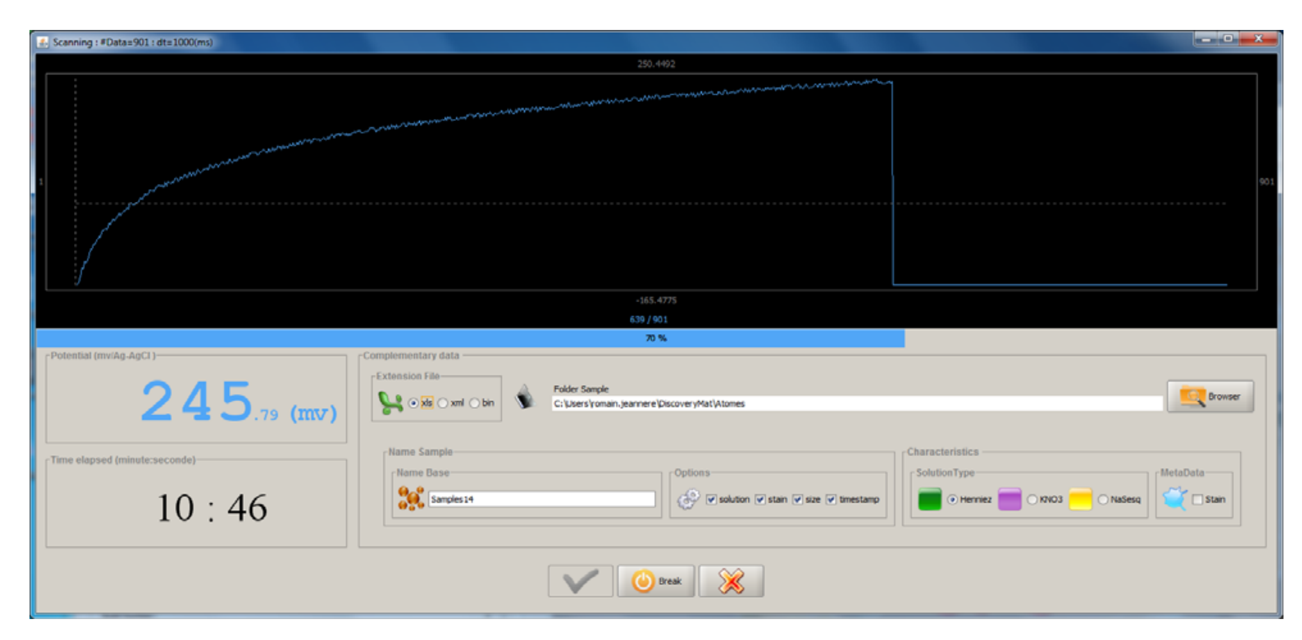



Fig. 6 : Visualisation de la prise continue des potentiels mesurés.

Le tracé est dans la partie supérieure de la fenêtre. En bas à gauche on voit défiler en bleu le potentiel mesuré (mV/par rapport au potentiel de l'électrode de référence Ag-AgCl) et en dessous en noir le temps écoulé (secondes). Le tracé n'a pas d'axe des ordonnés. Les valeurs de potentiels min. et max. sont données dans les cartouches sup. et inf. au centre du tracé. L'axe des abscisses est représenté par le curseur bleu sous le tracé. Spécifier en bas à droite de la fenêtre sous quel format on souhaite récupérer les données (Excel (xls) ou autre, voir rapport final CLAMTEC), le nom du fichier (si aucun nom n'est proposé le logiciel donne automatiquement le nom Sample avec le n° du tracé comme il est effectué), sa destination (dossier d'enregistrement), la nature de la solution considérée et la présence (ou non) d'une tache laissée par la solution au cours de la mesure (cette dernière info. pourra être corrigée à la fin de la mesure). Dans le cadre Options cocher les informations (nature de la solution, nombre de points du tracé, date et heure de réalisation, présence ou non d'une tache) qu'on souhaite associer au nom du Sample. La première mesure est effectuée sur 5min. (300s, soit 300 points de mesure). Comme le tracé enregistré ne comporte pas d'axe des ordonnés, noter par écrit, en parallèle, les valeurs de potentiel toutes les 30s afin de les comparer aux tracés suivants. Au bout de 5min., cliquer sur la touche Break.

1.2.4. La fenêtre de mémorisation du tracé apparaît alors (noter l'absence d'axes des abscisses et des ordonnés) – Fig. 7. :

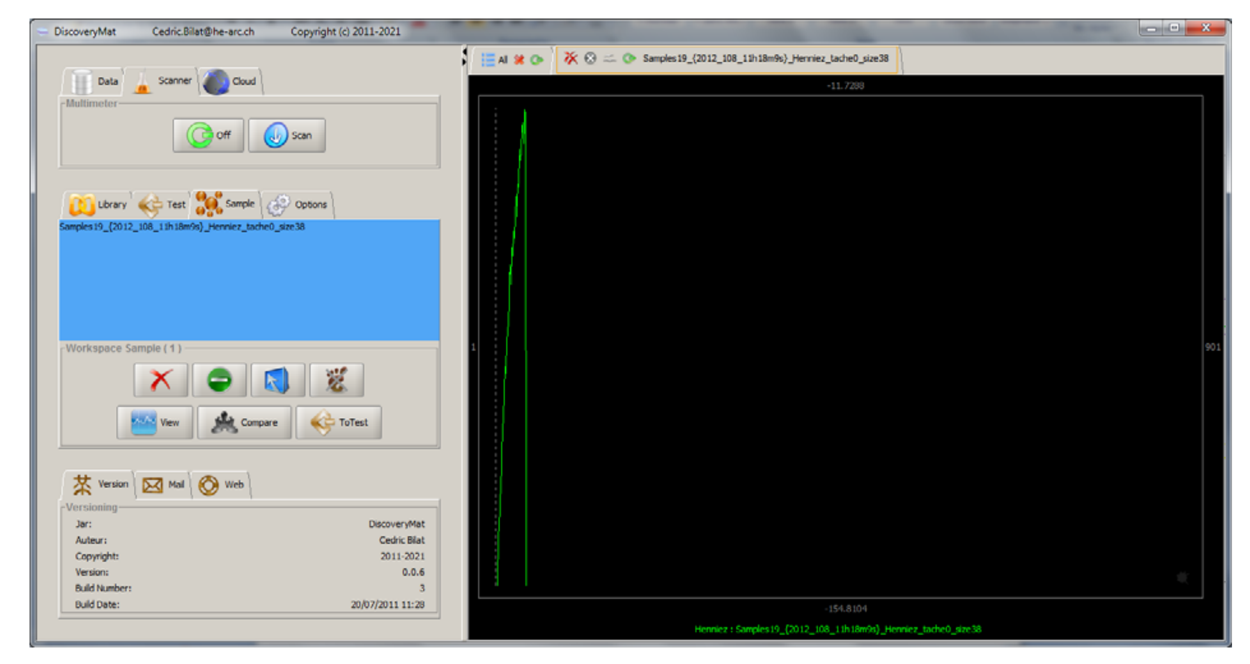



Fig. 7 : Mémorisation du 1er tracé effectué sur 5min.

Le nom du tracé apparaît dans l'espace de travail Sample (zone bleue de la fenêtre de paramétrage). A noter que le tracé est enregistré dans le dossier du disque dur mentionné plus haut.

### 1.2.5. Démontage du système de mesure.

Après avoir essuyé la surface du métal à l'aide d'un papier absorbant, observer celle-ci pour détecter ou non la présence d'une tache laissée par la solution testée et reprendre les étapes précédentes (b à d, p21 et 1.2.3. à 1.2.4., p24-26) afin d'effectuer le 2ème tracé sur 5min. Au terme de la mesure, surbriller les 2 tracés effectués sur 5min. et cliquer sur la touche Compare afin d'évaluer la reproductibilité des tracés obtenus (Fig. 8).

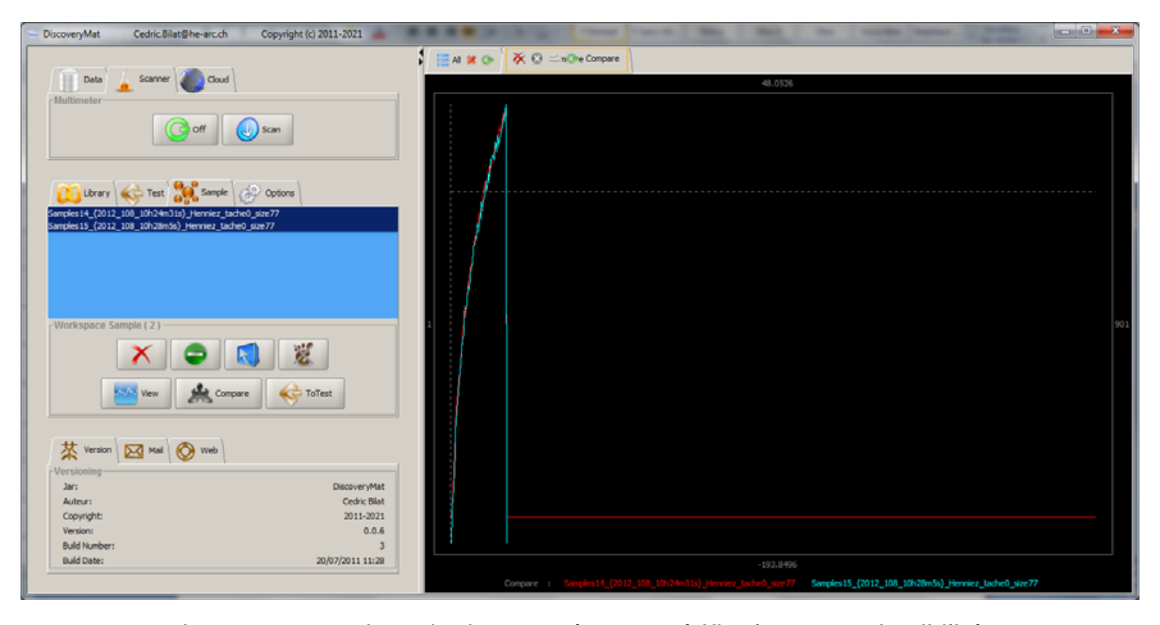



Fig. 8 : Comparaison de deux tracés pour vérifier leur reproductibilité.

### 1.2.6. Démontage du système de mesure et reprise des étapes précédentes (b à d, p21 et 1.2.3. et 1.2.4., p25-26) afin d'effectuer le 3ème tracé.

1.2.7. Si les valeurs de potentiel notées par écrit sont similaires (à 5-10mV près) aux précédentes (elles-mêmes identiques), poursuivre le tracé sur 15min.

Au terme de la mesure, surbriller les 3 tracés réalisés et cliquer sur la touche Compare pour évaluer la reproductibilité des tracés. Attention : cette opération de comparaison ne peut se faire qu'après obtention des tracés et non lorsqu'on souhaite comparer des tracés pré-enregistrés sur le disque dur. Préciser sur le document si une tache est visualisée au terme des 15min. de mesure.

1.2.8. Si pendant les 5min. de mesure les valeurs de potentiel sont différentes des précédentes (elles-mêmes identiques ou non).

Arrêter la mesure à 5min., valider la non reproductibilité des mesures en cliquant sur la touche Compare et reprendre une nouvelle fois les mesures. Si lors du 4ème tracé les valeurs de potentiel sont à nouveau différentes mais comprises dans l'intervalle défini par les valeurs des 3 tracés précédents, poursuivre le tracé jusqu'à 15min. Et terminer la manip comme dans l'étape 1.2.5.

1.2.9. Si les valeurs de potentiel sont différentes des tracés précédents et hors de l'intervalle défini par ces mêmes tracés, on peut prendre la décision d'effectuer un 5ème tracé.

Terminer alors la manip comme dans l'étape 1.2.5.

1.2.10. Sélection des tracés 15min. dans l'espace de travail Sample de la fenêtre de paramétrage parmi l'ensemble des tracés obtenus dans chacune des 3 solutions considérées pour le métal de composition inconnue testé à l'aide de la touche **Ctrl** du clavier du PC et transfert en dossier Test en cliquant sur la touche ToTest (Fig. 9).

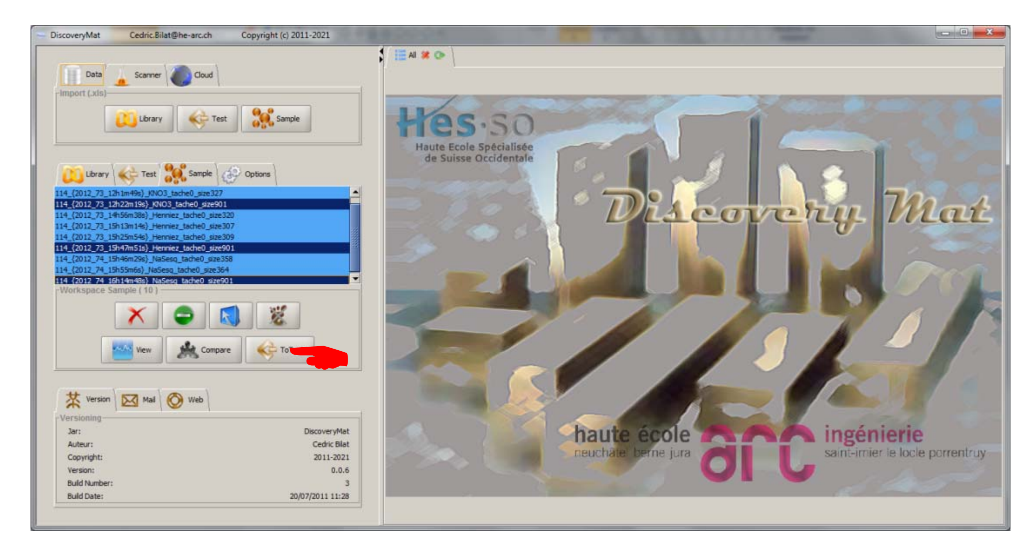



Fig. 9 : Sélection dans l'espace de travail Sample des 3 tracés sur 15min. du métal inconnu testé.

1.2.11. La fenêtre ci-dessous apparaît (Fig. 10).

Là encore spécifier le format sous lequel on souhaite enregistrer les données, le dossier d'enregistrement, le nom du matériau Test associé ou non avec la date et l'heure de compilation des tracés (cadre Options) et les 3 caractéristiques (existence ou non de décalage horizontal entre les tracés réalisés dans une même solution (2 tracés 5min. et 1 tracé 15min.), fluctuations ou non des potentiels et présence ou non d'une tache) des tracés dans les 3 solutions considérées. Se faire aider pour cela des fichiers Compare pour les 3 solutions. Une fois les données remplies, cliquer sur ✓.

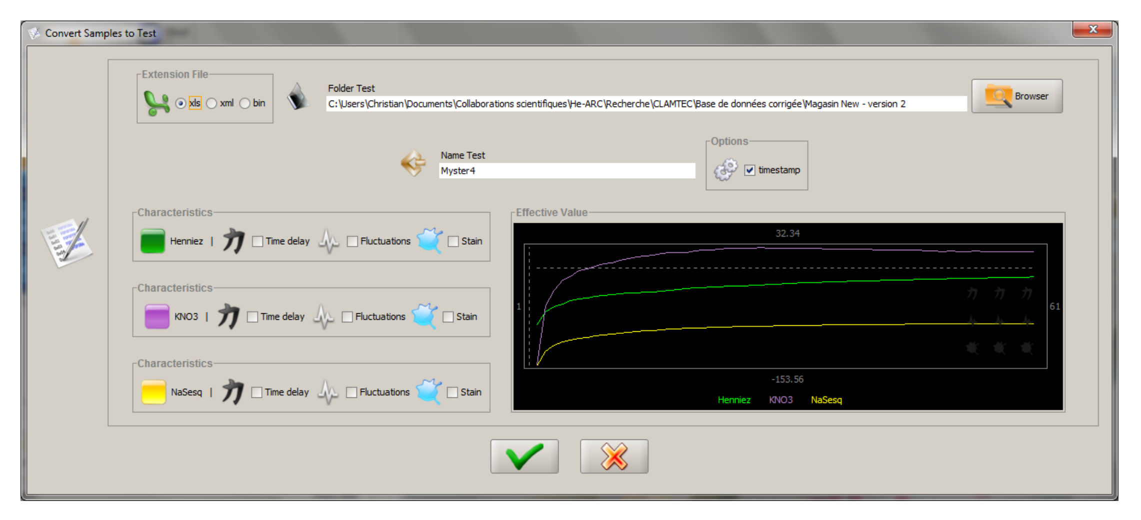


Fig. 10 : Enregistrement de la compilation des trois tracés du métal inconnu testé, de leurs caractéristiques et visualisation grossière de l'ensemble des tracés.

1.2.12. La fenêtre de la figure 11 apparaît avec au niveau de la fenêtre de paramétrage le nom du matériau Test dans l'espace de travail Test et à droite ses tracés dans les trois solutions considérées avec en bas à droite le cartouche indiquant les caractéristiques des tracés.

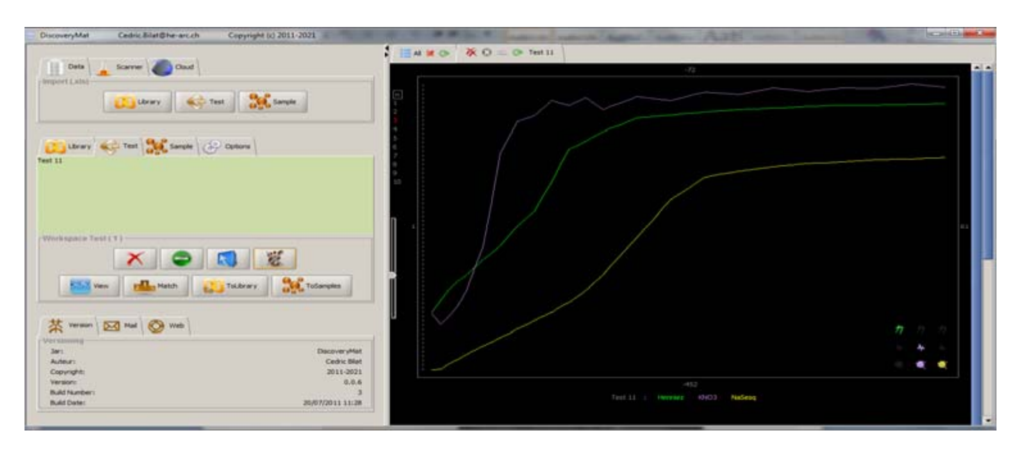


Fig. 11 : Visualisation des trois tracés du métal inconnu testé et de leurs caractéristiques.

## 1.3. Remarques importantes :

1.3.1. Noter les valeurs de pH et de conductivité de la solution testée (une nouvelle solution est préparée quotidiennement) et les comparer aux valeurs habituellement obtenues :

| Solutions | pH | Conductivité (µS/cm-1) |
|---|---|---|
| Eau Henniez® | 7.55 ± 0.25 | 640 ± 90 |
| KNO3 1% (w/v) | 6.6 ± 0.6 | 12 ± 0.8 x $10^3$ |
| Sesquicarbonate de sodium (NaSesq) 0.44gNaHC+0.21gNa2C/100mL | 9.6 ± 0.25 | 7.2. ± 1 x $10^3$ |

1.3.2. Avant chaque mesure sur un nouveau matériau, faire un blanc préliminaire avec un coupon en cuivre et vérifier que le tracé obtenu (sur 5min.) correspond aux tracés anciens. Le tracé en milieu NaSesq est le plus reproductible et celui en milieu KNO3 l'est le moins. L'ordre de grandeur des potentiels est indiqué ci-dessous :

| Solutions | Potentiels de démarrage / par rapport à l'ER Ag/AgCl (0.2V/ENH) | Potentiels après 5min. / par rapport à l'ER Ag/AgCl |
|---|---|---|
| Eau Henniez® | -70 à -30 | -10 à +10 (avec quelques écarts) |
| KNO3 1% (w/v) | -80 à -10 | +30 à + 50 (avec de nombreux écarts) |
| Sesquicarbonate de sodium (NaSesq) 0.44gNaHC+0.21gNa2C/100mL | -170 à -130 | -85 à -75 (avec quelques écarts) |

1.3.3. Changer la solution dans la rallonge toutes les 3 heures (au-delà, on a constaté des problèmes de pollution de la solution de la rallonge par celle contenue dans l'ER).

1.3.4. Veiller à toujours faire les 3, 4 ou 5 tracés avec une même solution et un même matériau à la suite les uns des autres pour limiter les problèmes de manque de reproductibilité dus à la variation des conditions opératoires.

1.3.5. Changer régulièrement la seringue pour une même solution (à la fin d'une journée de manips.).

## 2. Interprétation des tracés obtenus

L'opérateur a le choix de partir de données obtenues automatiquement et traitées comme ci-dessus ou manuellement et stockées dans le disque dur du PC.

2.1. Sélection de la base de données pour identifier le matériau Test. Cliquer au niveau de la fenêtre de paramétrage sur la touche Library et téléchargement de la base de données retenue à partir du PC en cliquant sur le dossier correspondant et en sélectionnant les fichiers à considérer (Fig. 12a). La fenêtre de % de téléchargement apparaît (Fig. 12b). Lorsque le téléchargement est terminé, les fichiers de la base de données apparaissent dans la fenêtre de paramétrage. Les sélectionner tous en cliquant sur (Fig. 12c).

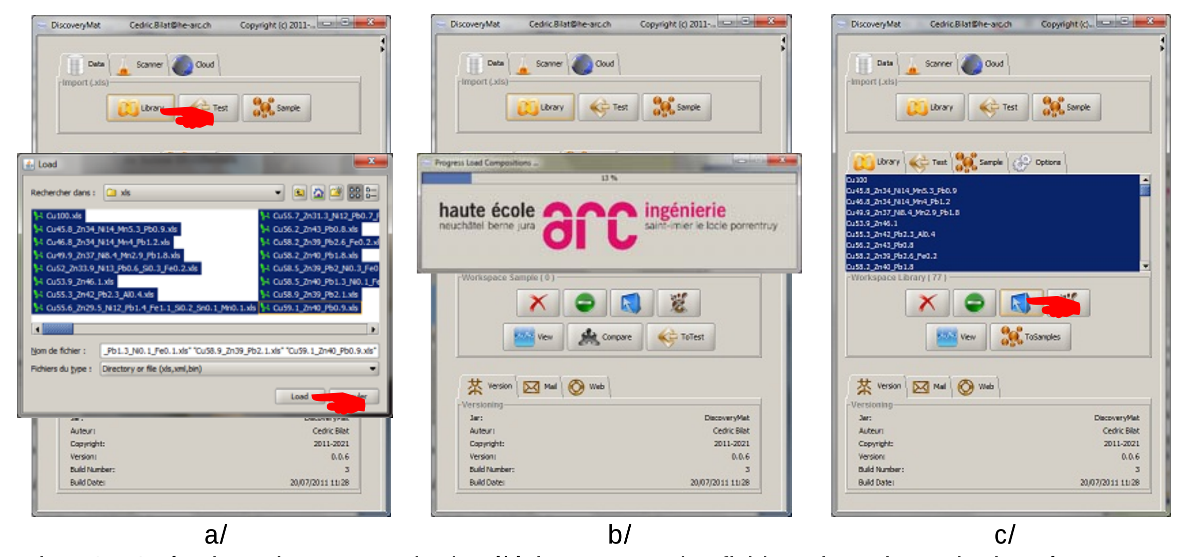
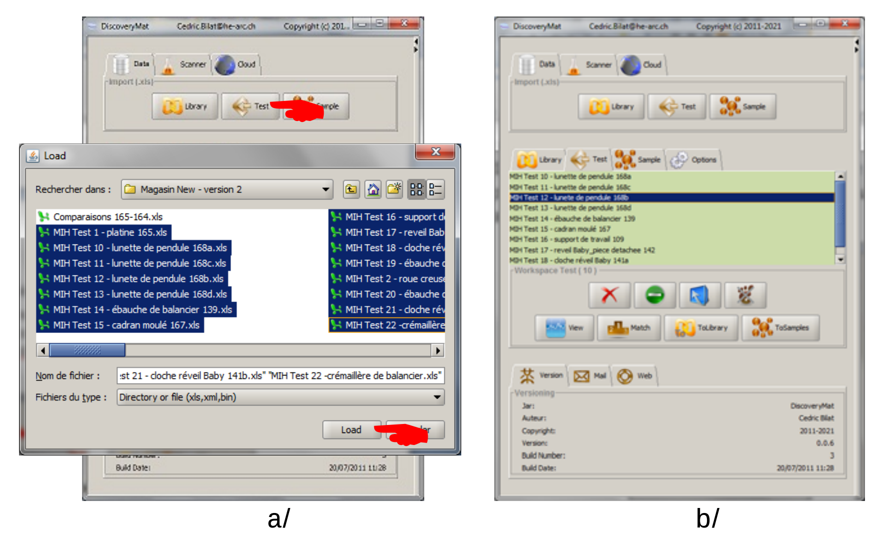



Fig. 12 : Opérations de commande du téléchargement des fichiers d'une base de données dans l'espace de travail Library.

2.2. Sélection du matériau Test (fichier obtenu par collecte automatique des données (Fig. 11) ou téléchargé à partir du PC suite à une prise manuelle de mesures en cliquant sur la touche Test – Fig. 13a. Dans ce dernier cas, on télécharge les données comme dans le cas des fichiers de la Library. S'il y a plusieurs matériaux Test, on surbrille le matériau qu'on souhaite plus spécifiquement analyser (Fig. 13b).



a/ b/

Fig. 13 : Opérations de commande du téléchargement d'un fichier de matériau test à partir du PC dans l'espace de travail Test.

2.3. Comparaison des tracés du matériau Test avec ceux des matériaux de la base de données en cliquant sur Match (Fig. 14).

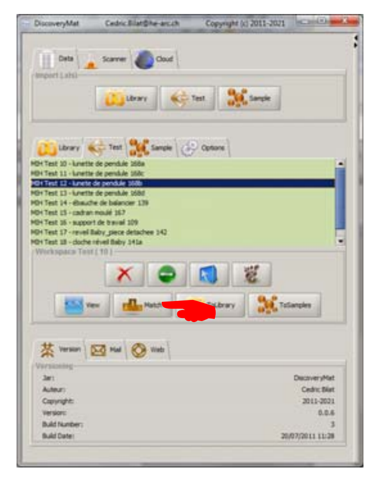


Fig. 14 : Commande de la comparaison des tracés du métal inconnu testé avec ceux des matériaux de la base de données retenue.

2.4. L'interface graphique montre deux types d'information. Tout d'abord la proposition de compositions à partir du calcul des écarts de similarité entre les différents tracés (cliquer sur la touche Proposals sur la fenêtre de droite de l'interface graphique). Plus les écarts de similarité indiqués sont faibles plus le matching est plausible. Ainsi la proposition 1 dans la liste est la plus plausible, la dernière la moins (Fig. 15).

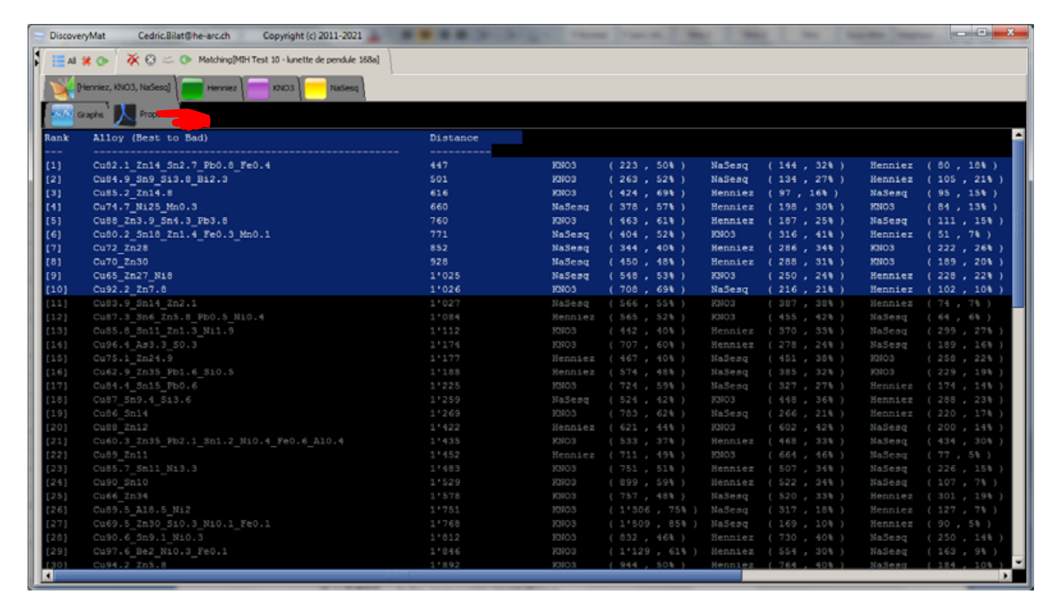



Fig. 15 : Liste de propositions de compositions du métal inconnu testé proposée par l'outil Data du logiciel « DiscoveryMat ».

2.5. Le deuxième type d'information consiste en des graphiques permettant de mieux apprécier la différence d'allure entre les tracés du matériau Test et ceux des matériaux de la base de données (cliquer sur la touche [Graphs] sur la fenêtre de droite du logiciel – Fig. 16).

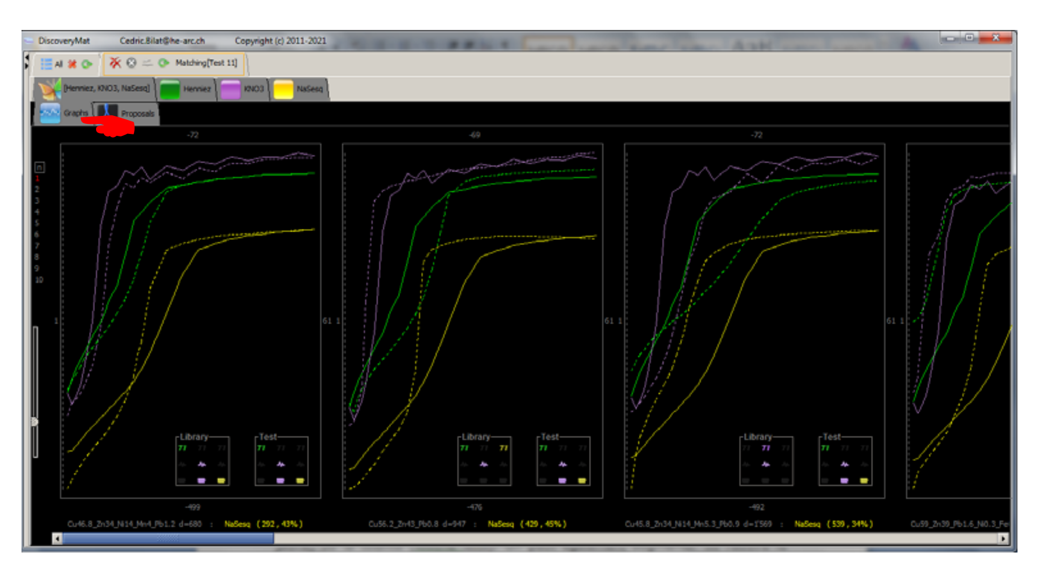



Fig. 16 : Comparaison visuelle des tracés du matériau inconnu testé à ceux de chacun des matériaux de la base de données retenue.

Plusieurs options existent pour visualiser une sélection des tracés ou la totalité. On peut également zoomer les tracés (voir pour cela le fichier « Manuel d'utilisation du logiciel DiscoveryMat »).

En plus des tracés on trouve pour chaque proposition des cartouches en bas à droite donnant les caractéristiques mentionnées auparavant (décalage entre les tracés, fluctuations des tracés et présence ou non d'une tache) qui permettent d'affiner la comparaison entre le matériau Test et le matériau considéré de la base de données retenue.

2.6. Au terme de cette analyse et du constat d'état préalable mené sur le matériau inconnu, l'opérateur est à même de pouvoir faire des propositions de composition.

## Annexe 5

# Tracés de validation sur coupon de cuivre (blancs)

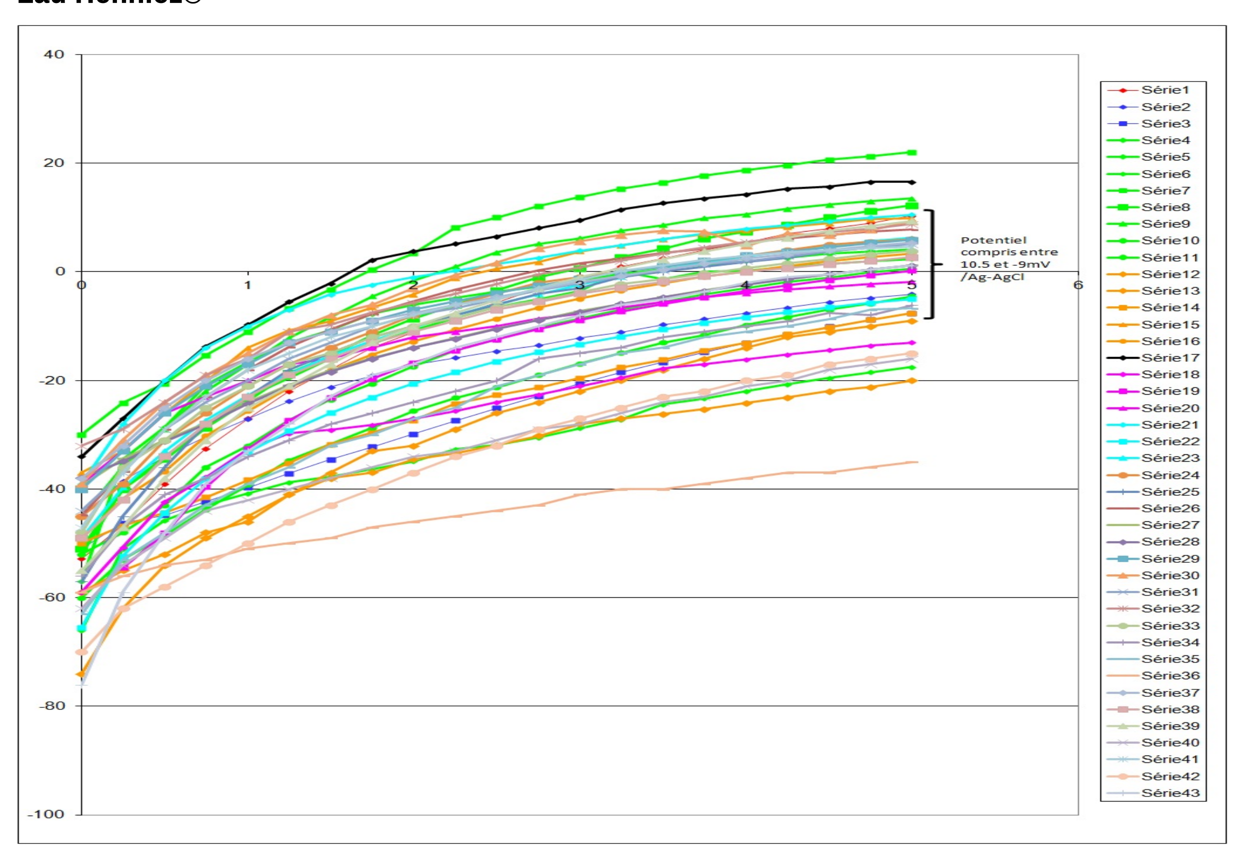
### KNO3

Potentiel compris entre 45.7 et 34mV /Ag-AgCl





## Eau Henniez®




## NaSesq

